

**ÜBER DIE GASAUFNAHME VON TITANLEGIERUNGEN
AUS LUFT UND IHREN EINFLUSS AUF DIE BILDUNG
VON OBERFLÄCHENRISSEN UND AUF DIE
MECHANISCHEN EIGENSCHAFTEN**

**Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Universität Erlangen-Nürnberg**

zur Erlangung des Grades

DOKTOR-INGENIEUR

vorgelegt von

Heinrich W. Becker

Erlangen 1976

1976 № 334

Über die Gasaufnahme von Titanlegierungen aus Luft und ihren
Einfluß auf die Bildung von Oberflächenrissen und auf die
mechanischen Eigenschaften

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

D O K T O R - I N G E N I E U R

vorgelegt von

Heinrich W. Becker

Erlangen 1976



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 12. März 1976

Tag der Promotion: 21. Juli 1976

Dekan: Prof. Dr. H. J. Schneider

Berichterstatter: Prof. Dr. U. Zwicker

Prof. Dr. H. Kaesche

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Kenntnisstand.....	2
2.1.	Thermodynamische Daten.....	2
2.2.	Gleichgewichtssysteme Ti-O und Ti-N.....	3
2.3.	Reaktionsprodukte und ihre Morphologie.....	3
2.4.	Kinetik.....	5
2.5.	Einfluß auf mechanische Eigenschaften.....	6
3.	Problemstellung.....	9
4.	Werkstoffe und Versuchsdurchführung.....	11
4.1.	Werkstoffe.....	11
4.2.	Oxidationsversuche an Luft.....	11
4.3.	Metallographische Untersuchungen.....	12
4.4.	Röntgen- und Elektronenbeugung.....	13
4.5.	Rasterelektronenmikroskopie und Messungen mit der Mikrosonde.....	13
4.6.	Messungen mit dem Dilatometer.....	14
4.7.	Werkstoffprüfung.....	14
5.	Ergebnisse.....	15
5.1.	Gasaufnahme aus der Luft.....	15
5.1.1.	Äußeres Erscheinungsbild.....	15
5.1.2.	Massenzunahme als Funktion von Temperatur und Zeit.....	17
5.1.3.	Ausbildung der Diffusionszone.....	19
5.1.3.1.	Gefüge und Phasengleichgewichte in der Dif- fusionszone von Titan technischer Reinheit u. der α -Titanlegierung TiAl5Sn2,5.....	19
5.1.3.2.	Gefüge und Phasengleichgewichte in der Dif- fusionszone der (α + β)-Titanlegierungen....	20
5.1.3.3.	Härteprofile.....	22
5.1.3.4.	Abschätzung des in der Diffusionszone der Legierung TiAl6V4 gelösten Sauerstoffs.....	22
5.1.4.	Ausbildung der Oxidschicht.....	24
5.1.4.1.	Schichtdicke der Oxide.....	24

5.1.4.2.	Morphologie und chemische Zusammensetzung der Oxidschichten.....	24
5.1.4.2.1.	Morphologie der Oxide an der Grenzfläche Oxid/Luft.....	25
5.1.4.2.2.	Aufbau der Oxide senkrecht zur Werkstoffoberfläche.....	26
5.1.4.2.3.	Aufbau und qualitative chemische Analyse von Oxiden der Legierung TiAl6V6Sn2	28
5.2.	Die Bildung von Oberflächenrissen.....	29
5.2.1.	Bildung von Oberflächenrissen in der Diffusionszone ohne äußere mechanische Spannungen.....	30
5.2.1.1.	Volumenänderung durch Sauerstoffaufnahme..	31
5.2.1.2.	Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten vom Sauerstoffgehalt.....	31
5.2.1.3.	Abhängigkeit des Formänderungsvermögens vom Sauerstoffgehalt.....	32
5.2.1.4.	Einfluß des Querschnittverhältnisses von Kern und Diffusionszone.....	32
5.2.1.5.	Einfluß von radialen Temperaturgradienten auf die Rißbildung während der Abkühlung..	33
5.2.2.	Bildung von Oberflächenrissen durch Gasaufnahme aus Luft während mechanischer Beanspruchung.....	35
5.2.2.1.	Zugversuche bei 800°C mit Verformungsgeschwindigkeiten von 0,1; 1; 10 und 100 mm/min.....	36
5.2.2.2.	Kriechversuch bei 550°C	36
5.2.2.3.	Zugschwellversuch bei 550°C	37
5.2.3.	Einfluß einer durch Gasaufnahme an Luft gebildeten Diffusionszone auf die Rißbildung und auf einige mechanische Eigenschaften.....	37
5.2.3.1.	Quasistatische und schlagartige Beanspruchung im Zug- und Schlagzugversuch an gekerbten ($a_K = 4,4$) und ungekerbten Proben.	37

5.2.3.2.	Wechselbeanspruchung.....	39
6.	Diskussion.....	40
6.1.	Zum Oxidationsverhalten der untersuchten Titanlegierungen.....	40
6.2.	Zur Bildung von Oberflächenrissen.....	46
6.3.	Einfluß der Diffusionszone auf die mechanischen Eigenschaften.....	49
7.	Zusammenfassung.....	52
8.	Literatur-, Tabellen und Abbildungsverzeichnis.....	55
8.1.	Literaturverzeichnis.....	55
8.2.	Tabellenverzeichnis.....	61
8.3.	Abbildungsverzeichnis.....	62



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548424_0026

1. Einleitung

Titanlegierungen sind wie Titan technischer Reinheit in vielen Medien korrosionsbeständig, zeichnen sich darüber hinaus jedoch durch ihre günstigeren mechanischen Eigenschaften aus. Wegen ihrer niedrigen Dichte ($\approx 4,5 \text{ g/cm}^3$) werden sie deshalb als Konstruktionswerkstoff vor allem in der Luftfahrt und im Gasturbinenbau verwendet. Ihr Einsatz bei Betriebstemperaturen über $ca. 450^\circ \text{C}$ in Luft ist z. Z. vor allem aus zwei Gründen begrenzt. Einmal nehmen ab etwa 450°C die mechanischen Kennwerte stark ab, zum anderen kann im Temperaturbereich über 450°C unter Langzeitbeanspruchung durch die verstärkt einsetzende Reaktion mit dem Sauerstoff der Luft auch bei niedrigen Spannungen Rißbildung durch lokale Versprödung auftreten (Zwicker 1959, 1968). Ab ungefähr 700°C bildet sich unter der Oxidschicht durch Eindiffusion von Sauerstoff eine Diffusionszone aus. Diese gegenüber dem Grundmaterial sauerstoffreichen oberflächennahen Schichten besitzen besonders bei Temperaturen unter $300 - 400^\circ \text{C}$ ein sehr niedriges Formänderungsvermögen, so daß bei geringer Verformung Oberflächenrisse entstehen können, die sich infolge ihrer Kerbwirkung vor allem ungünstig auf die Dauerfestigkeit auswirken (Agne 1969). Die während des Herstellungsprozesses - die Warmumformung und Wärmebehandlung wird je nach Legierung bei Temperaturen von $ca. 600 - 1200^\circ \text{C}$ bzw. $450 - 1000^\circ \text{C}$ durchgeführt - entstehenden Oxid- und Diffusionsschichten müssen deshalb spanabhebend oder chemisch durch Beizen entfernt werden.

Eine notwendige Voraussetzung für die Anwendung von Titanlegierungen oder Titanverbundwerkstoffen bei höheren Temperaturen ist deshalb die Kenntnis der Kinetik der Gasaufnahme aus Luft über längere Zeiten hinweg und der durch die Gasaufnahme bedingten Änderung der mechanischen Eigenschaften.

2. Kenntnisstand

Die Gasaufnahme von Titanlegierungen und ihr Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften ist in den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, die u. a. zur Festlegung von zulässigen Höchstgehalten an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff geführt haben, die auch während des Betriebs eingehalten werden sollen. So wird für Titanlegierungen ein Wasserstoffgehalt von weniger als 150 ppm gefordert, um eine Versprödung durch Ausscheidung des Titanhydrids in den Gleitebenen zu vermeiden (Normen 17 850, 17 860, 17 862 - 64, Flugwerkstoffe und Luftfahrtnorm 37 164, Zwicker 1974 a), Sauerstoff dient bei Titan technischer Reinheit in Gehalten bis ca. 0,4 Gew. % zur Mischkristallhärtung. Bei niedrigen Temperaturen tritt jedoch ab ca. 0,07 Gew. % Sauerstoff (Odgen u. Jaffee 1955) ähnlich wie bei unlegierten Stählen eine Verminderung der Kerbschlagzähigkeit mit der Temperatur und ein Absinken des Kerbzugverhältnisses unter 1 auf (Odgen u. a. 1961). Stickstoff wirkt in dieser Hinsicht noch stärker, sein Gehalt wird deshalb bei den meisten Titanlegierungen unter 0,08 Gew. % gehalten. Höhere Gehalte von Sauerstoff und Stickstoff führen bei Titan technischer Reinheit zu einer Abnahme des Formänderungsvermögens, zu erhöhter Kerbempfindlichkeit und Anfälligkeit gegen Spannungsrißkorrosion (Seagle u. a. 1968, Wood u. a. 1972). Für die Anwendung bei Temperaturen unter 0° C werden deshalb Legierungen mit möglichst geringen Gehalten der interstitiell löslichen Elemente O, C, N, H verwendet, sog. low interstitial alloys (Normen s. Zwicker 1974).

2.1. Thermodynamische Daten

Wegen der sehr geringen Gleichgewichtsdrucke von Sauerstoff und Stickstoff ist die experimentelle Bestimmung von thermodynamischen Größen schwierig. Die verfügbaren Daten wurden vor kurzem zusammengefaßt (Becker u. Zwicker 1976).

2.2. Gleichgewichtssysteme Ti-O und Ti-N

Im Gegensatz zu anderen Elementen mit hoher Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff besitzt Titan eine hohe Löslichkeit für diese Elemente. Auskunft darüber und über die möglichen Oxide und Nitride geben die Zustandsschaubilder Ti-O und Ti-N Abb. 1 und 2. Im Mischkristallgebiet des Systems Ti-O existieren hexagonale Suboxide mit Sauerstoffkonzentrationen entsprechend den chemischen Formeln Ti_6O , Ti_3O und Ti_2O , die bei Temperaturen unterhalb $600^{\circ}C$ in geordnetem Zustand auftreten können (Kornilov u.a. 1963, 1970, Holmberg 1963, Goretzki 1968, Hirabayashi u.a. 1973). Gitterverzerrungen durch den interstitiell gelösten Sauerstoff wurden röntgenographisch nachgewiesen (Schoening u. Witt 1963, Weissmann u.a. 1968). Die Sauerstoffatome sind so in den Oktaederlücken verteilt, daß sie bereits ab ca. 5 At % Sauerstoff ein teilgeordnetes Untergitter bilden (Weissmann u.a. 1963). Diese Beobachtung steht auch in Einklang mit einer Abweichung vom Henry'schen Gesetz ab ca. 4 At % (Kubaschewski u. a. 1970).

2.3. Reaktionsprodukte und ihre Morphologie

Als Reaktionsprodukt wurde bei der Oxidation von Titan in Sauerstoff und Luft bei Temperaturen unter $800^{\circ}C$ nur der n-leitende Rutil (TiO_2) gefunden, der bei nicht zu kleinen Sauerstoffpartialdrücken nur wenig von der stöchiometrischen Zusammensetzung abweicht (Davidovich u. Dorin 1963). Bei höheren Temperaturen werden zwischen Metall und TiO_2 noch dünne, pulvrige Schichten der Oxide TiO und Ti_2O_3 beobachtet, die die Haftfähigkeit der Oxidschichten beeinträchtigen (Morton u. Baldwin 1952, Kinna u. Knorr 1956). Die im Zustandsschaubild enthaltenen Oxide vom Typ Ti_nO_{2n-1} ($n = 4$ bis 10) wurden bei Oxidationsversuchen noch nicht nachgewiesen. Ihre Existenz scheint durch röntgenographische Daten gesichert (ASTM Special Technical Publication 48 - N 2, 1964). Die Morphologie der Oxidschichten auf Titan wurde elektronenmikroskopisch mit Hilfe des Abdruckverfahrens (Markali 1957, Hurlen 1960) und mit Hilfe der Durchstrahlungsmethode (Markali 1957, Douglass u. van Landuyt 1966) untersucht. Danach bilden sich bei Temperaturen ab $500^{\circ}C$ an der Oxidoberfläche auf einer

dünnen, geschlossenen ersten Schicht wiskerartige, isolierte TiO_2 -Kristallite, deren Größe mit zunehmender Temperatur zunimmt. Gleichmäßige kompakte Oxidschichten sind zumindest nach kurzen Reaktionszeiten nicht zu erwarten. Bei Temperaturen ab 950°C und längeren Zeiten können durch Sinterprozesse dichtere Schichten entstehen (Kofstad u. a. 1961). Unter der Oxidschicht bildet sich durch Eindiffusion von Sauerstoff in das Metall eine Diffusionsschicht aus, deren Ausdehnung mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt. Die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Oxid/Ti-O-Mischkristall steigt nach Oxidation bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten, wie Messungen der Gitterkonstanten bei Titan (Kofstad u.a. 1961) ergaben, bis zu einem stationären Wert von ca. 14 - 15 At % Sauerstoff entsprechend der Zusammensetzung Ti_3O an. Durch das Ansteigen der Sauerstoffkonzentration wird bei Ti ab 882°C ($\alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$) und bei ($\alpha + \beta$)-Legierungen auch bei tieferen Temperaturen mit dem Fortschreiten der Diffusionsfront laufend α -Phase in β -Phase umgewandelt. Durch das Lösen von Sauerstoff nimmt das Volumen zu. Die Volumenänderung der hexagonalen Einheitszelle läßt sich mit Hilfe der Gitterkonstanten und ihrer Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt nach

$$V = \frac{3}{2} a^2 c = 0,866 a^2 c \quad \text{für } \alpha\text{-Titan}$$

$$V = a^3 \quad \text{für } \beta\text{-Titan}$$

abschätzen. Die relative Änderung des Volumens $\frac{dV}{V}$ und der Dichte $\frac{d\rho}{\rho}$ als Funktion des Sauerstoffgehalts für α -Titan, berechnet aus Werten für die Gitterkonstante (Bumps u.a. 1963) ist in Abb. 3 dargestellt. Für β -Titan liegen wegen der experimentellen Schwierigkeiten keine Werte für a als Funktion des Sauerstoffgehaltes vor. Durch die von der Sauerstoffkonzentration abhängige Volumenzunahme werden in der Diffusionszone Druckspannungen aufgebaut. Sie können bei höheren Temperaturen durch Kriechen in der Diffusionszone und dem benachbarten Kern oder Kriechen der ganzen Probe abgebaut werden.

2.4. Kinetik

Zur Bestimmung der Kinetik der Reaktion von Titan mit Sauerstoff und Luft wird meist die Gewichtszunahme oder der Gasverbrauch gemessen. Die daraus für bestimmte Temperatur-, Zeit- und Druckbereiche abgeleiteten Zeitgesetze für die Gesamtreaktion wurden ausgiebig dargestellt (Hauffe 1956, Kofstad 1966, Mindel u. Pollack 1969). Wegen der Vielzahl der ablaufenden Reaktionen kann nur in Grenzfällen von der Kinetik der Gesamtreaktion auf die der einzelnen Reaktionen geschlossen werden. Aus der Unabhängigkeit der Oxidationsgeschwindigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für Temperaturen bis 700°C und für Sauerstoffpartialdrucke von 1 bis 760 torr wird geschlossen, daß die Phasengrenzreaktionen unter diesen Bedingungen an den Grenzflächen Luft/Oxid und Oxid/Ti-O-Mischkristall schnell im Vergleich zu der Diffusion des Sauerstoffs durch das Oxid und in das Metall ablaufen (Hurlen 1960). Erst bei Temperaturen um und über 1000°C hängt die parabolische Geschwindigkeitskonstante linear von $\sqrt{p}$ ab (Stringer 1960), so daß in diesem Temperaturbereich die Phasengrenzreaktionen wieder geschwindigkeitsbestimmend werden.

In Abb. 4 sind die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in α - und β -Titan zusammengefaßt (Wasilewski u. Kehl 1954, Pratt u. a. 1954, Claisse u. Koenig 1956, Roe u. a. 1960, Sokiryanskij u. a. 1966, 1969, Tikkomirov u. a. 1967, Rosa 1970, Ignatov u. a. 1972). Die Diffusionskonstante von Stickstoff ist in α - und β -Titan um ca. zwei Größenordnungen niedriger als die von Sauerstoff (Wasilewski u. Kehl 1954). Entsprechend wird eine um ein bis zwei Zehnerpotenzen kleinere Nitriergeschwindigkeit in dem Temperaturbereich gemessen, in dem die Diffusion von N und O in das Metall geschwindigkeitsbestimmend ist (Gulbranson u. Andrew 1949). Aus diesem Grund spielt bei Temperaturen unter 1000°C bei der Oxidation von Titan an Luft Stickstoff eine untergeordnete Rolle. Bei Temperaturen über 1100°C soll sich jedoch bei der Oxidation an Luft Stickstoff als dreiwertiges Anion unter Bildung einer zusätzlichen Sauerstoffleerstelle in das Oxid einlagern und damit die Diffusion von Sauerstoff im Oxid beschleunigen (Shokharov u. Lushkin 1952). Die Diffusion von Titan durch das Oxid zur Grenzfläche

Oxid/Luft spielt nach Experimenten mit inerten Marken allenfalls bei Temperaturen über 1100°C eine entscheidende Rolle (Kofstad u. a. 1961). Die Diffusionskonstante für Sauerstoff in kompaktem, 2 stöchiometrischem TiO_2 (Haul u. Dümbgen 1965) ist sehr klein ($D(\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}) = 0,002 \exp \{-\frac{60000}{RT}\}$; $710 - 1300^{\circ}\text{C}$) und wäre daher bei Ausbildung kompakter und stöchiometrisch zusammengesetzter Oxidschichten geschwindigkeitsbestimmend. Die sich auf Titan bildenden Oxidschichten aus TiO_2 sind jedoch besonders bei höheren Temperaturen meist nicht kompakt. Neben der komplexen Fehlordnungsstruktur von TiO_2 (Tannhauser 1963, Yahia 1963) muß deshalb auch die Morphologie der Oxidschichten, Größe und Form der Oxidkristalle - entscheidend für Korngrenzendiffusion im Oxid - sowie die Anzahl, die Abmessungen und Anordnung von Poren in Betracht gezogen werden, um die experimentell beobachteten Gewichtszunahmen erklären zu können.

2.5. Einfluß auf mechanische Eigenschaften

Die Oxidbildung und die gleichzeitige Eindiffusion von Sauerstoff in die Titanlegierungen bei höheren Reaktionstemperaturen ändern die chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften der oberflächennahen Schicht eines Bauteils. Der entstehende Verbund Kern-Diffusionszone-Oxidschicht hat vom Ausgangswerkstoff abweichende mechanische Eigenschaften. Das Ausmaß der Abweichung wird von den Flächenanteilen der einzelnen Komponenten und von der Beanspruchungsart bestimmt. Unter wechselnder Beanspruchung, bei der die Ribbildung an der Oberfläche die Lebensdauer entscheidend beeinflusst, können Chemiesorptionsschichten (Shen 1967) und Oxid- bzw. Diffusionsschichten mit kleinem Flächenanteil (Thomassen u.a. 1954) zu einer wesentlichen Verminderung der Dauerfestigkeit führen.

Eine obere Grenze für das Formänderungsvermögen der Diffusionszone kann Zugversuchen an Titan-Sauerstoff Legierungen entnommen werden. Die Bruchdehnung von Titan mit einem Sauerstoffgehalt von $<0,01$ Gew. % fällt von ca. 40 % auf ca. 3 % bei einem Sauerstoffgehalt von 0,75 % ab (Jaffee u. a. 1950). Ab etwa 0,8 Gew. % Sauerstoff ist eine Kaltverformung z. B. durch Walzen oder Hämmern nicht mehr möglich (Ruchel 1971, Zwicker 1974). Die Zugfestigkeit

und die Bruchdehnung für Ti-O-Legierungen nimmt den in der Abb. 5 gezeigten Verlauf (Suiter 1954). Einen ersten Anhaltspunkt für die Temperaturabhängigkeit des Formänderungsvermögens geben Härtemessungen an Ti-O-Legierungen bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 600°C und Sauerstoffgehalten bis ungefähr 2,5 Gew. % (7 At. %) (Korobkov u. Osipov 1969). Bei 600°C nimmt die Härte im betrachteten Konzentrationsbereich nur wenig, unter 400°C jedoch stark mit der Sauerstoffkonzentration zu.

Nach einer Untersuchung an der Legierung TiAl6V4 (Wiegand u. Illgner 1959) bewirken die durch Glühungen an Luft ($100\text{h}/500^{\circ}\text{C}$, $5\text{h}/800^{\circ}\text{C}$, $5\text{h}/950^{\circ}\text{C}$) entstehenden Oxid- und Diffusions-schichten bei Proben mit 5,2 mm Durchmesser durchweg eine Erhöhung der $\sigma_{0,2}$ -Grenze und der Zugfestigkeit gemessen bei Raumtemperatur von mehr als 10 % gegenüber den in inerter Argonatmosphäre geglühten Vergleichsproben. Die Kerbschlagzähigkeit nimmt nur nach Oxidation bei 950°C ab. Andere Messungen (Agne 1969) an Proben mit entfernter Oxidschicht und an einer Legierung mit etwa gleicher Zusammensetzung ergaben eine Abnahme der Zugfestigkeit bis zu 10 % nach Glühungen bei 800° , 950° und 1000°C und Zeiten bis 5 h im Vergleich mit Proben bei denen die Diffusionszone entfernt worden war.

Am schwerwiegendsten ist der Einfluß der Diffusionszone auf die Dauerfestigkeit gemessen bei Raumtemperatur. Die Biegewechsel-festigkeit $\sigma_{\text{BW}}(10^7)$ von Titan technischer Reinheit nimmt nach Oxidation um ca 30 % ab. (Thomassen u.a. 1954). An zylindrischen Proben der Legierung TiAl6V4 mit einem Durchmesser von 4 mm wurde eine Erniedrigung der Zugdruckwechsel-festigkeit auf etwa ein Viertel gefunden, wenn die Stärke der Diffusionszone 0,2 mm ($1\text{h}/950^{\circ}\text{C}$) betrug (Agne 1969).

Bei den beschriebenen Versuchen liegt die Temperatur, bei der die mechanischen Eigenschaften gemessen wurden, wesentlich niedriger als die Oxidationstemperatur. Die durch den Abkühlungs-prozeß nach der Oxidation entstandenen Risse in der Diffusions-zone können daher die Meßergebnisse beeinflussen. Bei mechani-

scher Beanspruchung während der Gasaufnahme an Luft, bei höheren Temperaturen, z. B. bei Kriechversuchen wurde bei Al-haltigen Titanlegierungen die Bildung von Oberflächenrissen an den Legierungen TiAl6V4 (Zwicker 1959/a) und TiAl9V3 (Zwicker 1959) beobachtet, die den Beanspruchungen $343\text{h}/550^{\circ}\text{C}/30\text{ kp/mm}^2$ bzw. $756\text{h}/450^{\circ}\text{C}/47,5\text{ kp/mm}^2$ ausgesetzt worden waren und dabei bleibende Dehnungen von 4,5 bzw. 8,3 % erreicht hatten. Weitere Untersuchungen (Zwicker 1968) haben gezeigt, daß bei aus dem β -Gebiet abgekühlten Proben der Legierung TiAl6V4 die Risse sich vorwiegend an den mit α belegten, alten β -Korngrenzen bildeten und fortpflanzten, während bei kaltverformtem Material die Rißbildung in der durch erhöhten Sauerstoffgehalt versprödeten Randzone meist transkristallin einsetzte. Risse im Innern der Probe bildeten sich erst nach einer Dehnung von 17 % (933 h bei 550°C mit $\sigma = 12,5\text{ kp/mm}^2$) (Zwicker 1968/a).

Durch eine Kriechbeanspruchung der Legierung TiAl6V4 bei Temperaturen $< 450^{\circ}\text{C}$ und Zeiten von ca. 1000 Stunden an Luft wurde bei bleibenden Dehnungen $< 1\%$ noch keine Rißbildung und Änderung des Formänderungsvermögens festgestellt, soweit dies im Zugversuch bei Raumtemperatur nach der Kriechbeanspruchung nachweisbar war (FhG Bericht 1972). Auch bei einer Versuchstemperatur von 500°C wurden bei einer bleibenden Dehnung von $< 1\%$ keine Risse beobachtet (FhG Bericht 1972, Breme 1971). Der Einfluß einer durch Kriechbeanspruchung erfolgten bleibenden Dehnung von 0,1 - 3 % auf die Dauerfestigkeit wurde nicht untersucht. Jedoch wurde beobachtet, daß sich in Langzeitversuchen unter wechselnder Beanspruchung im Zugschwellbereich (z. B. $\sigma_u = 2,5$; $\sigma_o = 10\text{ kp/mm}^2$) bei 500°C bei der Legierung TiAl6V4 von der Oberfläche ausgehende Risse bilden, wenn die bleibende Dehnung 3 % nach 500 h übersteigt (Zwicker u.a.72). Da sich die ($\alpha + \beta$)-Legierungen bei den technisch interessierenden Einsatztemperaturen oft nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, können sich während der Kriechversuche, durch die mechanische Beanspruchung und den ansteigenden Sauerstoffgehalt stimuliert, aus der übersättigten α -Phase und der instabilen β -Phase Zwischenstufen ausscheiden, die eine Verminderung des Formänderungsvermögens der ganzen Probe

und besonders der sauerstoffreichen Diffusionszone bewirken. Eine Aushärtung der übersättigten α -Phase in ($\alpha + \beta$)-Legierungen wurde bei der Legierung TiAl6V4 bei 500^o C (Breme 1971) und in Al- und Sn-haltigen Titanlegierungen (Shamblen 1971) beobachtet und mit der Bildung der Überstrukturenphasen Ti_3Al bzw. $Ti_3(Al, Sn)$ erklärt.

3. Problemstellung

Die Ausdehnung des Anwendungsbereiches von Titanlegierungen und Titanverbundwerkstoffen zu höheren Temperaturen erfordert neben der Verbesserung der Kriechbeständigkeit Maßnahmen, die die Bildung von Oberflächenrissen in der durch Gasaufnahme aus Luft entstehenden Diffusionszone verhindern. Die Querschnittminderung durch Bildung der oft abblätternen Oxidschichten könnte bei vielen Anwendungen in Kauf genommen werden. Voraussetzung für gezielte Maßnahmen in dieser Richtung ist die Kenntnis der Kinetik der Gasaufnahme über lange Zeiten, insbesondere die Kinetik der Oxidschichtbildung und der Bildung der sauerstoffhaltigen Diffusionszone. Besonders wichtig ist dabei die Kenntnis der Mechanismen und Einflußgrößen die zur Bildung von Rissen in der Diffusionszone führen.

Im ersten Teil der Arbeit wird deshalb zunächst das Oxidationsverhalten an Luft im Temperaturbereich von 500 bis 1000^o C und für Zeiten bis 1000 h an den technischen Titanlegierungen TiAl5Sn2,5; TiAl6V4; TiAl6V6Sn2 und TiAl7Mo4 im Vergleich mit Titan technischer Reinheit untersucht. Insbesondere interessiert dabei auch, ob und bei welchen Temperaturen die vanadinhaltigen Legierungen, die bis jetzt nur über kurze Zeitspannen untersucht wurden, ähnlich wie manche vanadinhaltige Stähle katastrophale Oxidation zeigen.

Zur Erklärung der beobachteten Gesamtkinetik wird die Morphologie der Oxidschichten sowie die Ausdehnung und die Gefügeausbildung der Diffusionszonen untersucht.

Zur Erweiterung des Wissensstandes soll neben der Kinetik der Gesamtreaktion auch die Kinetik der Lösung von Sauerstoff in

der Legierung bestimmt werden. Zu diesem Zwecke müssen Sauerstoff-Konzentrationsprofile ermittelt werden, was näherungsweise mit Hilfe von Mikrohärteprofilen und mit Eichproben für die Beziehung zwischen Mikrohärte und Sauerstoffkonzentration möglich zu sein scheint.

Zur Klärung wie und unter welchen äußeren Bedingungen sich Oberflächenrisse durch Sauerstoffaufnahme aus Luft bilden, müssen die von der Zusammensetzung, insbesondere der Sauerstoffkonzentration abhängigen Eigenschaften und die durch Temperaturgradienten und äußere Kräfte verursachten Dehnungen und Spannungen des Verbunds Kern-Diffusionszone herangezogen werden. Dabei sollte, bei gegebenem Sauerstoffprofil, die Dehnung bestimmt werden, bei der bei den verschiedenen Beanspruchungsarten die ersten Risse in der Diffusionszone auftreten und die dadurch bewirkte Veränderung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu Proben ohne Diffusionszone aber gleicher Temperaturbehandlung ermittelt werden. Um die Versuchszeiten und -kosten niedrig zu halten, und um von den in der Praxis üblichen Einsatzbedingungen nicht zu weit abzuweichen, ist es zweckmäßig, für einen Teil der Versuche die Bildung der Diffusionszone und die Beanspruchung des Verbunds Kern-Diffusionszone zeitlich zu trennen. Aus den im ersten Teil der Arbeit erhaltenen Ergebnissen für die Wachstumsgeschwindigkeit der Diffusionszone kann dann eine Glühung ausgewählt werden, die das Gefüge nicht zu stark verändert und die etwa die gleiche Diffusionszone erzeugt wie sie z. B. bei einem Einsatz bei 500° C über Zeiten von ca. 10 000 h entstehen würde.

Wegen mangelnder Beobachtungsmöglichkeit ist Ribildung und Ribwachstum nicht genau zu trennen. Im Rahmen dieser Arbeit gelten Risse als "gebildet", wenn sie, meist nach Wegnahme der Beanspruchung bei Raumtemperatur im Rasterelektronenmikroskop, im Stereomikroskop bei 50-facher Vergrößerung oder im Schliff im Lichtmikroskop noch sichtbar sind.

4. Werkstoffe und Versuchsdurchführung

4.1. Werkstoffe

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen ist in Tab. 1 nach Angaben der Hersteller zusammengefaßt. Das Ausgangsmaterial bestand aus gewalzten und geglühten Stangen mit einem Durchmesser von 15 mm. Die Ausgangsgefüge der für die Oxidationsversuche verwendeten Proben sind in Abb. 6 wiedergegeben. Für die Bestimmung des Einflusses der Gasaufnahme aus Luft auf die mechanischen Eigenschaften wurde hauptsächlich die Legierung TiAl6V4 (Legierung 7 in Tab. 1) verwendet. Abb. 7 zeigt das Aussehen des Gefüges im Anlieferungszustand und nach der thermomechanischen Behandlung A (s. Tab. 2). Die sauerstoffhaltigen Legierungen wurden im Lichtbogenofen unter einer Argon (500 torr)-Sauerstoff (50 torr)-Atmosphäre erschmolzen und der Sauerstoffgehalt aus der Massenzunahme und der Druckabnahme bestimmt.

Die Legierung TiAl5Sn2,5 ist wie Titan technischer Reinheit vorwiegend einphasig und zählt in der üblichen Klassifikation der Titanlegierungen zu den α -Legierungen. Die Legierungen TiAl6V4, TiAl6V6Sn2 und TiAl7Mo4 sind, wenn annähernd im Gleichgewicht, bei niedrigen Temperaturen zweiphasig und zählen zu den (α + β -Titanlegierungen (α hexagonal, β kubisch raumzentriert). Das komplexe Umwandlungsverhalten wurde ausführlich dargestellt (Williams 1972, Madjic u. Ziegler 1973, Zwicker 1974), ZTU-Schaubilder liegen vor für TiAl6V4 (Castro u. Seraphim 1959, Zwicker 1974, Weigand 1963) und TiAl6V6Sn2 (Contimet 1967, Hocheid u.a. 1970, Le Maitre 1970, Hocheid u. a. 1971). Die Umwandlungen sind mit Volumeneffekten verbunden und müssen deshalb u. U. bei der Bildung von Rissen in der Diffusionszone berücksichtigt werden.

4.2. Oxidation an Luft

Für die Oxidationsversuche wurden zylindrische Proben mit einem Durchmesser und einer Höhe von 14 mm und mit einer geometrischen Oberfläche von ca. 10 cm^2 verwendet. Die Oberflächengüte war feingeschliffen. Für den Anfangszustand muß angenommen werden, daß sich durch Chemisorption bereits eine Oxidschicht bei Raum-

temperatur gebildet hat, die z. B. nach 40-tägiger Lagerung eine Dicke von etwa $35 \text{ \AA}$ erreichen kann (Hass 1950, Mindel u. Pollack 1969). Die entfetteten Proben wurden auf drei MgO-Körnern in unglasierten Porzellantiegeln gelagert. Die Tiegel wurden dann in bereits auf Reaktionstemperatur befindliche elektrisch beheizte Muffelöfen eingebracht. Die Genauigkeit der Temperaturangaben liegt bei ca. $\pm 10^{\circ} \text{C}$. Für jede Oxidationszeit wurde je eine Probe verwendet, um Fehler bei der Bestimmung der Massenzunahme durch abfallende Oxidschichten beim Abkühlen zu vermeiden. Die Massenzunahme wurde bei Raumtemperatur durch Wiegen vor und nach der Oxidation bestimmt und ist auf $\pm 0,5 \text{ mg}$ bei einem Gesamtgewicht von ca. 10 g genau. Bei Versuchen mit kontinuierlicher Wägung mit einer Thermowaage⁺ wurde mit einem Dosierventil und einer Pumpe eine konstante Durchflußmenge an Luft von $2,4 \text{ l/h}$ bei ca. 700 torr eingestellt. Die Wägegenauigkeit betrug $0,1 \text{ mg}$.

4. 3. Metallographische Untersuchungen

Zur Herstellung von Schliffen für die Untersuchung der Gefüge und Härteprofile wurden die zylindrischen Proben ungefähr in der Mitte senkrecht zur Zylinderachse mit einer Trennscheibe vorsichtig geteilt⁺⁺. Um eine Rißbildung in der Diffusionszone während des Trennvorganges zu vermeiden, wurden die Proben einige mm von der Schnittstelle entfernt in ein geschlitztes Rohr allseitig eingespannt. Unter diesen Vorsichtsmaßnahmen wird eine durch das Einspannen bedingte Rißbildung weitgehend vermieden und das gleiche Ergebnis erzielt wie durch Abtrennen mit einer langsam laufenden Diamantscheibe⁺⁺⁺. Risse, die beim Schleifen und Polieren durch Abkanten manchmal entstehen, können an ihrem tangentialen Verlauf in der Diffusionszone erkannt werden. Die Härteprofile wurden mit einem Kleinlasthärteprüfer (Durimet) mit einer Belastung von 25 p bestimmt.

+ Vakuum Thermowaage 419, Fa. Netsch

++ Diskotom der Fa. Grubbs

+++ Isomet der Fa. Buehler

4. 4. Röntgen- und Elektronenbeugung

Röntgenbeugungsaufnahmen wurden von pulvrisierten Oxidschichten in einer Debye-Scherrer Kammer mit einem Durchmesser von 57,54 mm (Fa. Phillips) und Elektronenbeugungsaufnahmen an abgelösten Oxidschichten im Elektronenmikroskop⁺ hergestellt. Die Wellenlänge der Elektronen wurde durch Beugungsaufnahmen an Reinstaluminium mit einer Gitterkonstanten von $a = 4,045 \text{ \AA}$ bestimmt.

4. 5. Rasterelektronenmikroskopie und Messungen mit der Mikrosonde

Die Morphologie der Oxidschichten wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop⁺⁺ untersucht. Die ablösbaren Oxide wurden meist von der Ober- und Unterseite, sowie senkrecht zur Wachstumsrichtung, die nicht oder schwer ablösbaren Oxide an den Proben von der Oberseite und an den Bruchstellen gegen den Strahl gekippt betrachtet. Die chemische Zusammensetzung konnte qualitativ mit einem energiedispersiven Analysezusatz (Fa. Edax) untersucht werden. Mit Hilfe einer Mikrosonde⁺⁺⁺ konnte die chemische Zusammensetzung an der Oberfläche der Oxide und am Schliff im Profil verfolgt und bis zu 600-facher Vergrößerung das topographische Bild mit den die chemische Zusammensetzung charakterisierenden Röntgenbildern verglichen werden. Die Konzentrationsprofile von Legierungselementen in der Nähe der Phasengrenze Oxid/Legierungen wurden gleichzeitig mit zwei Spektrometern aufgenommen, um Verfälschungen durch die beim Schleifen und Polieren eventuell etwas abgerundeten Kanten zu vermeiden. Als Poliermittel wurde Diamantpaste verwendet. Für die quantitative Bestimmung des Al-Gehaltes wurde die in Abb. 8 wiedergegebene Eichkurve benutzt.

+ Elmiskop I, Fa. Siemens

++ ISM - 3A, Fa. Jeol

+++ IXA - 3A, Fa. Jeol

4. 6. Messungen mit dem Dilatometer

Zur Bestimmung der Längenänderungen diente ein elektronisches Dilatometer⁺. Die Anpreßkraft des Meßstempels beträgt ca. 40 p. Die Proben waren zylindrisch mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 50 mm. Sie wurden unter Argon mit einer Geschwindigkeit von 1 - 5^o C/min. aufgeheizt und abgekühlt. Einige Versuche wurden unter Lufteinfluß bei 800^o C an Proben mit einer zusätzlichen Innenbohrung von 2 und 3 mm durchgeführt. Mit Ausnahme von Vergleichsmessungen wurde die Apparatur mit einer Probe aus Vacromium COO mit bekannter Ausdehnung (Prüfungsschein der PTB Berlin) für die verwendeten Aufheizgeschwindigkeiten geeicht und die gemessenen Ausdehnungskurven entsprechend korrigiert.

4. 7. Werkstoffprüfung

Zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften bei verschiedenen Temperaturen wurden die in Tab. 3 mit ihren charakteristischen Merkmalen aufgeführten Maschinen benutzt. Die vorwiegend verwendeten Probenformen und -abmessungen sind in Abb. 9 wiedergegeben. Die Oberflächenüte der Proben, die wechselnder Beanspruchung ausgesetzt wurden oder bei denen die Bildung von Oberflächenrissen beobachtet wurde, waren mit Papieren bis zur Körnung 6/0 geschliffen, die übrigen Proben waren feingeschliffet.

Die für den Kriech-, Zug-, Schlagzug- und Zugschwellversuch vorgesehenen Proben wurden zur Bestimmung und Kontrolle der bleibenden Längenänderung außerhalb der Versuchslänge mit Härteeindrücken versehen, die vor und nach dem Versuch in einem Komparator (Fa. Leitz) auf ca. 0,01 mm genau gemessen werden konnten. Mit gleicher Genauigkeit wurde der Durchmesser der Meßlänge bestimmt. Bei den Kriechversuchen und Zugschwellversuchen bei 550^o C wurde die Beanspruchung erst ca. 20 Stunden nach Erreichen der Temperatur aufgebracht, um Temperaturänderungen am Meßgestänge und an der Einspannvorrichtung während des Versuchs zu vermeiden. Die Temperaturangaben sind auf ungefähr 5^o C genau.

+ Dilatometer Typ 402 E, Fa. Netsch

5. Ergebnisse

Der erste Teil dieses Abschnittes beschreibt den zeitlichen Verlauf der Gasaufnahme aus Luft und die Ausbildung der Reaktionsprodukte Oxid und Diffusionszone. Der zweite Teil enthält Beobachtungen zur Bildung von Oberflächenrissen in der Diffusionszone ohne und mit äußerer mechanischer Beanspruchung.

5. 1. Gasaufnahme aus der Luft

Außer der Massenzunahme durch Oxidation an Luft werden im folgenden die Auswirkungen auf das äußere Erscheinungsbild der Proben, auf die Gefüge und Phasengleichgewichte in der Diffusionszone, sowie das Dickenwachstum und der Aufbau der Oxidschichten dargestellt.

5. 1. 1. Äußeres Erscheinungsbild

Erste Hinweise auf die Oxidationsbeständigkeit der Titanlegierungen gibt das Aussehen der Proben nach der Reaktion mit Luft. Nach Oxidation an Luft bei 500 und 600° C bildet sich bei allen untersuchten Legierungen und Zeiten bis 1000 Stunden eine haftende Oxidschicht aus. Abb. 10 a gibt das Aussehen nach 1000-stündiger Oxidation bei 600° C wieder. Oxidschichten werden als haftend bezeichnet, wenn sie sich während der Abkühlung von der Reaktionstemperatur in Laborluft auf Raumtemperatur ohne äußere mechanische Beanspruchung nicht von der Probe lösen. Die Oxidschichten der vanadinhaltigen Legierungen sind braun bis dunkelbraun, die der α -Legierungen bläulich-gelb und die von TiAl7Mo4 dunkelblau.

Oxidation bei 700° C mit Reaktionszeiten bis ca. 100 Stunden ergibt das gleiche Erscheinungsbild. Nach längeren Reaktionszeiten blättern die Oxidschichten bei der Abkühlung ab. Das Aussehen nach 360 Stunden bei 700° C an Luft ist in Abb. 10 b festgehalten. Ausser bei Titan technischer Reinheit fallen bei den anderen Legierungen die Oxide mehr oder weniger ab. Ein völlig andersartiges Verhalten zeigt die Legierung TiAl6V6Sn2. Bei ihr zeigt die Oxidschicht an vielen Stellen warzenartige Ausbeulungen mit Aufbrüchen. Um die Schnittlinien der Ausbeulungen mit dem ebenen Oxid ist oft eine glasartig erscheinende Phase zu beobachten (Abb. 11). Nach

längeren Zeiten fächert die Probe wie in Abb. 10 f wiedergegeben auf. Die Legierung TiAl6V6Sn2 zeigt also bereits bei 700°C ein Verhalten, das als "katastrophale Oxidation" (Leslie u. Fontana 1949) bezeichnet werden muß.

Das Oxidationsverhalten bei 800°C weicht bei allen Legierungen nicht wesentlich von dem bei 700°C ab. Nur bei Titan technischer Reinheit sind die Oxidschichten nach Abkühlung auf Raumtemperatur noch haftend. Bei den übrigen Legierungen blättern die Oxide auch nach kurzen Reaktionszeiten ab. Mechanisch abgelöste Oxidschichten sind bei Titan technischer Reinheit bei 800°C außen gelb bis ocker, innen hellgelb bis hellblau. Die Oxidschichten der vanadinhaltigen Legierungen sind braun. Bei TiAl5Sn2,5 erscheint die Oxidschicht außen zweiphasig gelb und blaugrau, innen einphasig hellgelb. Die Oxidschichten der Legierung TiAl7Mo4 sind außen und innen blau. Nach 1000-stündiger Oxidation nehmen sie aus- sen eine gelblich blaue Farbe an. Unter dem Oxid ist die Probe dunkelblau. Die Legierung TiAl6V6Sn2 oxidiert wie bei 700°C katastro- phal und ist bereits nach 214 h durchoxidiert (Abb. 10 c).

Diese beschleunigte Oxidation der Legierung TiAl6V6Sn2 setzt sich bei 900°C nicht fort. Nach einer Reaktionszeit von 213 h (Abb. 10 d) ist die Oxidschicht etwa 0,7 mm stark, verglichen mit 7 mm bei 800°C . Es bilden sich vereinzelte Oxidwucherungen, die maximal 1 mm tiefer in die Probe wachsen. Die bei 900°C entstandenen Oxidschich- ten der untersuchten Legierungen sind nur teilweise haftend. Die Farbe der Oxidschichten ist bei Titan technischer Reinheit außen gelb und innen weißlich, bei TiAl5Sn2 ist die Schicht nach 2 Stun- den außen gelb und wird mit zunehmender Reaktionszeit braun, innen ist sie weißlich, bei TiAl7Mo4 nach ca. 2 h außen und innen dunkel- blau und nach ca. 200 Stunden außen dunkelbraun und innen weißlich mit blauen Flecken.

Die Oxidschichten nach Oxidation bei 1000°C sind bei Titan tech- nischer Reinheit außen hellgelb bis ocker, innen weißlich. Bei TiAl5Sn2,5 sind nach 17-stündiger Oxidation bei 1000°C vier Schich- ten mit unterschiedlicher Farbe zu erkennen, die beginnend mit der inneren Schicht braun, hellgelb, hellblau und schwarz sind. Nach 70 Stunden bei 1000°C zeigt diese Legierung im Gegensatz zu Titan

technischer Reinheit Anzeichen zu katastrophaler Oxidation. Die Oxidschichten von TiAl7Mo4 sind bis zu Zeiten von 70 h bei 1000°C außen hellblau bis gelblichblau und innen blau bis dunkelblau, die der vanadinhaltigen Legierungen außen dunkelbraun bis schwarz und innen hellbraun. Das Aussehen der Proben nach 0,5-stündiger Oxidation bei 1100°C gibt die Abb. 10 e wieder.

5. 1. 2. Massenzunahme als Funktion von Temperatur und Zeit

Die Massenzunahme durch die Reaktion mit Luft ist für die Proben aus Titan technischer Reinheit und den Legierungen TiAl5Sn2,5 ; TiAl6V4 ; TiAl6V6Sn2 und TiAl7Mo4 als Funktion der Zeit mit der Temperatur als Parameter in den Abbn. 12 - 16 wiedergegeben. In diesen Abbildungen sind beide Achsen des Koordinatensystems logarithmisch geteilt, um den gesamten Temperatur- und Zeitbereich für eine Legierung in einer Abbildung darstellen zu können. Würde die Kinetik der Gesamtreaktion einem Gesetz der Form

$$x^m = K_m \cdot t \quad \text{mit } K_m = K_{m0} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

für die Zeitabhängigkeit der Massenzunahme und die Temperaturabhängigkeit der Zunderkonstanten folgen, so müßten sich in doppelt logarithmischer Auftragung $\log x$ gegen $\log t$ (T konstant) Geraden ergeben, deren Steigung gleich $\frac{1}{m}$ wäre. Eine Auftragung $\log x$ gegen $\frac{1}{T}$ müßte ebenfalls Geraden ergeben, aus deren Steigung und Achsenschnittpunkt mit der $\log x$ -Achse die Aktivierungsenergie Q und K_{m0} bei bekanntem m entnommen werden könnte.

$$(\log x = -\frac{\log e}{R} \cdot \frac{Q}{m} \cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{m} \cdot (\log K_{m0} + \log t))^+$$

- + x Massenzunahme pro Oberflächeneinheit
t Zeit, T absolute Temperatur
m Konstante (m = 1 lineares, m = 2 parabolisches Zeitgesetz)
 K_m Zunderkonstante (K_{m0} u. Aktivierungsenergie Q sind Konstanten bzgl. t, T)

Die Massenzunahme wurde in den Abbn. 12 - 16 auf die geometrische Oberfläche zu Beginn des Versuches bezogen. Da bei Titanlegierungen die Oxidbildung an der Grenzfläche Oxid/Legierung stattfindet, nimmt die Fläche A der Reaktionsfront, gleichmäßiges Wachstum des Oxids vorausgesetzt, bei den zylindrischen Proben (Probendurchmesser D $\approx$ Höhe H $\approx$ 14 mm) nach $\frac{dA}{A} = \frac{2dD}{D}$ ab. Die Abnahme des Durchmessers des Kerns beträgt z. B. nach 1000-stündiger Oxidation der Probe TiAl6V4 bei 900° C $dD = 0,8 \text{ mm}$ $\frac{dA}{A} = \frac{2(-0,8)}{14} = -0,11$. Da bei der Berechnung von m nur der Logarithmus der Massenzunahme eingeht, ist der Fehler von m gering ($|dm| < 0,05$). Bildet sich die Reaktionsfront dagegen unregelmäßig aus, kann die durch die zylindrische Form bedingte Abnahme der Fläche der Reaktionsfront erheblich überkompensiert werden. In diesem Fall werden zu kleine Werte für m bestimmt. Zur Charakterisierung des zeitlichen Reaktionsverlaufs der untersuchten Legierungen mit Luft sind die reziproken Werte der mittleren Steigungen m den Kurven in den Abbn. 12 - 16 beigelegt. Die Temperaturabhängigkeit von m für kurze und lange Zeiten (vergl. Abbn. 12 - 16) ist in Abb. 17 wiedergegeben.

Für lange Reaktionszeiten scheint die Massenzunahme bei 600° C bei allen Legierungen etwa einem kubischen Zeitgesetz zu folgen, soweit dies aus drei Meßpunkten (t = 140, 1000, 1400 h) geschlossen werden kann. Bei 700° C und Zeiten > 100 h hat m für Titan technischer Reinheit, TiAl5Sn2,5 und TiAl6V4 ungefähr den Wert 1 (lineares Zeitgesetz) und für TiAl7Mo4 den Wert 2 (parabolisches Zeitgesetz). Die Legierung TiAl6V6Sn2 oxidiert bei dieser Temperatur katastrophal. Bei 900° C wird für Titan technischer Reinheit mit der Zeit ein Übergang von m $\approx$ 1 nach m $\approx$ 2 beobachtet, bei den Legierungen nimmt m Werte von 1,6 bis 1,9 an. Bei 1000° C wird für die Legierung TiAl6V4 m = 2, für Titan technischer Reinheit etwa gleiche Werte wie bei 900° C und für die Legierungen TiAl5Sn2,5; TiAl6V6Sn2 und TiAl7Mo4 um etwa 0,3 kleinere Werte als bei 900° C erhalten. Bei kurzen Zeiten liegen die Werte von m etwa gleich oder höher. Wesentlich weicht davon Titan technischer Reinheit bei 900° C und TiAl7Mo4 bei 700° C ab. In beiden Fällen folgt die Massenzunahme bei den kurzen Zeiten einem linearen, bei den längeren Zeiten einem parabolischen Zeitgesetz.

5. 1. 3. Ausbildung der Diffusionszone

Den Einfluß des in der Diffusionszone gelösten Sauerstoffs auf die Gefüge und Phasengleichgewichte der α -Titanlegierungen und $(\alpha + \beta)$ -Titanlegierungen wird an Schliffrissen, Härteprofilen und z. T. Konzentrationsprofilen der Legierungselemente verfolgt. Als wichtigste Information für die Anwendung wird aus den Härteprofilen die Ausdehnung der Diffusionszone als Funktion von Zeit und Temperatur gewonnen, die nach dem Umformen oder Wärmebehandeln an Luft bei Temperaturen über 600°C entstehen kann und entfernt werden muß. Als Beitrag zum Verständnis der Kinetik der Oxidation von Titanlegierungen wird der Anteil des in der Legierung TiAl6V4 gelösten Sauerstoffs abgeschätzt. Die Rißbildung in der Diffusionszone wird unter 5. 2. 1 behandelt.

5. 1. 3. 1. Gefüge und Phasengleichgewichte in der Diffusionszone von Titan technischer Reinheit und der α -Titanlegierung TiAl5Sn2,5

Die Abb. 18 - 21 jeweils a und b zeigen die Änderung der Gefüge und Mikrohärteeindrücke in der durch Eindiffusion von Sauerstoff gebildeten Randzone (Diffusionszone) von Titan technischer Reinheit (a) und TiAl5Sn2,5 (b) nach einer Reaktionszeit von 0,5 Stunden bei 800, 900, 1000 und 1100°C . Die Änderungen des Gefüges der Randzone von Titan technischer Reinheit läßt sich mit Hilfe des binären Systems Ti-O (Abb. 1) erklären. Bei Temperaturen unterhalb der α/β -Umwandlung z. B. bei 800°C ändert sich das Gefüge wenig; der eindiffundierte Sauerstoff bewirkt einen Anstieg der Härte zum Rand hin, wie aus der abnehmenden Größe der Mikrohärteeindrücke ersichtlich ist. Bei Temperaturen oberhalb der α/β -Umwandlung sind entsprechend dem Ti-O System mit ansteigendem Sauerstoffgehalt zur Phasengrenze Legierung/Oxid hin bei Reaktionstemperatur die Phasenfolge β , $\alpha + \beta$ und α zu erwarten. Beim Abkühlen wandelt sich β in α um; das entstehende Umwandlungsgefüge hat bei Titan technischer Reinheit Widmannstätten'sches Aussehen. Das Gebiet in dem bei Reaktionstemperatur vor dem Abkühlen α neben β existiert, ist wegen des starken Konzentrationsgradienten von Sauerstoff schmal. Es ist

in dem Gefüge der Titanprobe in Abb. 21 a anschließend an die einheitlich weiß erscheinende α -Phase zu erkennen. Etwa gleiches Verhalten zeigt die Legierung $\text{TiAl5Sn}_{2,5}$, bei der jedoch, bedingt durch den Al-Gehalt die Phasengrenze $\alpha + \beta/\beta$ bei einer höheren Temperatur liegt.

5. 1. 3. 2. Gefüge und Phasengleichgewichte der ($\alpha + \beta$)-Titanlegierungen

Die Abbn. 18 - 21 jeweils c - e zeigen die Änderung der Gefüge und Mikrohärteeindrücke in der Diffusionszone von TiAl6V4 (c), TiAl6V6Sn_2 (d) und TiAl7Mo_4 (e) nach einer Reaktionszeit von 0,5 Stunden bei 800, 900, 1000 und 1100° C. Die Gefüge der Randzone der Legierung TiAl6V4 für verschieden lange Reaktionszeiten werden für 600° C in Abb. 22 a u. b, für 700° C in Abb. 23 a - d, für 800° C in Abb. 24 a - d, für 900° C in Abb. 25 a - d und für 1000° C in Abb. 26 a - c wiedergegeben. Da sich die Gefügeänderungen der untersuchten ($\alpha + \beta$)-Legierungen in der Randzone ähneln, wird nur die Veränderung in der Randzone der Legierung TiAl6V4 genauer beschrieben.

In dem Gefüge der Proben der ($\alpha + \beta$)-Legierung TiAl6V4 nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt durch die α -stabilisierende Wirkung des Sauerstoffs der Volumenanteil der α -Phase auf Kosten desjenigen von β zu (Abbn. 23 e, 24 b - d, 25 a - d, 26 a - c). Nach kurzen Reaktionszeiten ist diese Umwandlung nur bei hohen Reaktionstemperaturen in den Gefügebildern zu erkennen. Im Vergleich zu Titan technischer Reinheit bildet sich jedoch bei 1000° C und 1100° C keine "ebene" Phasengrenze $\alpha/\alpha + \beta$ aus (Abbn. 20 c und 21 c und Abb. 26). Bei 600° C und Zeiten bis 1000 h (Abb. 22 a u. b) und bei 700° C und Zeiten bis etwa 16 h (Abb. 23 a u. b) ist keine Änderung der Phasenanteile in der Randzone zu erkennen. Trotzdem wird in der Diffusionszone die Bildung von Rissen beobachtet (Abb. 22 b u. 23 b). Bei der Legierung TiAl6V4 wird nach Oxidation bei 800° C z. B. nach einer Reaktionszeit von 1080 h an der Phasengrenze Legierung/Oxid neben α und wenig β eine weitere Phase festgestellt (Abb. 24 d). Betrachtet man den isothermen Schnitt bei 800° C durch das System Ti-Al-V (Kornilov u. Volkava 1963), - durchge-

zogene Linien in Abb. 27 - und berücksichtigt, daß sich durch Sauerstoffzusatz das Existenzgebiet der α -Phase ausdehnt, α_2 stabilisiert (Lim u. a. 1976), d. h. die $\alpha/\alpha + \alpha_2$ Phasengrenze zu kleineren Al-Gehalten verschoben wird, so erscheint eine Lage der Phasengrenze wie in Abb. 27 gestrichelt dargestellt, wahrscheinlich. Die in der Randzone in der α -Matrix auftretende Phase wäre dann α_2 . Um diese Hypothese zu stützen, wurden 10 gr Proben der Legierung TiAl6V4 mit verschiedenen Sauerstoffgehalten im Lichtbogenofen legiert, in einer Argonatmosphäre von 700 torr 1 h bei 1200° C homogenisiert, mit 5° pro Minute auf 900° C abgekühlt, 3 h bei 900° C gegläht und anschließend in der Argonatmosphäre an Luft abgekühlt. Die Mikrogefüge der Proben mit 0,65; 1,8; 4,2; 7,4 und 13,9 Gew. % Sauerstoff enthält Abb. 28 a - e. Zur weiteren Charakterisierung der Phasen wurde versucht, die chemische Zusammensetzung der Gefügebestandteile mit Hilfe der Mikroröntgenfluoreszenzanalyse zu bestimmen. Als Eichstandard diente eine Probe des Ausgangszustandes, die aus dem β -Gebiet abgeschreckt worden war. Für die Bestimmung des Al-Gehaltes in der Diffusionszone wurde die in Abb. 9 wiedergegebene Eichkurve verwendet. Die Legierungen mit 0,65 und 1,8 Gew. % Sauerstoff bestehen aus der weiß angeätzten α -Phase und der dunkler angeätzten umgewandelten β -Phase, erkennbar an dem wesentlich höheren Vanadinegehalt und niedrigeren Al-Gehalt im Vergleich zur α -Phase. Im Gegensatz dazu weist die in der α -Matrix der Legierung mit 4,2 Gew. % Sauerstoff ausgeschiedene nadelförmige sich hell anätzende Phase einen höheren Al- und V-Gehalt ($\approx 7,5$ Gew. % Al bzw. ≈ 6 Gew. % V) als die Matrix ($\approx 5,8$ Gew. % Al und 3,8 Gew. % V) auf. Wegen des kleinen Nadeldurchmessers ($< 1 \mu\text{m}$) wird die Al- und V-Konzentration zu klein bestimmt. Bei der Legierung mit 7,4 Gew. % Sauerstoff wurden noch größere Konzentrationen von ca. 9 Gew. % Al und ca. 7 Gew. % V in den dunkel erscheinenden Gebieten bestimmt. Es konnte jedoch wegen des zu geringen Auflösungsvermögens nicht entschieden werden, ob eine Phase (α_2) oder zwei Phasen (α_2 und β) neben der α -Matrix vorliegen. Die Differenz der Sauerstoffkonzentration in den Phasen dürfte gering sein. Trotz dieser Mängel scheint eine Deutung gemäß Abb. 27 für die Legierungen mit 4 und 7,4 Gew. % Sauerstoff am naheliegendsten, wobei noch

offen bleibt, ob die Legierungen im $(\alpha + \alpha_2)$ - oder $(\alpha + \alpha_2 + \beta)$ - Gebiet liegen. Das Gefüge der Legierung mit 4,2 Gew. % Sauerstoff (Abb. 28 c) und das der Diffusionszone an der Phasengrenze Legierung/Oxid z. B. nach 1080-stündiger Reaktion bei 900°C an Luft (Abb. 62) gleichen sich im Aussehen und in der Mikrofluoreszenzanalyse. In beiden Fällen handelt es sich um eine nadelförmig ausgebildete, in Vorzugslage zur Matrix ausgeschiedene Phase. Die Nadeln in der Diffusionszone sind feiner ($\approx 0,3\ \mu\text{m}$) und kürzer, bedingt durch die kleinere Korngröße der α -Matrix. In beiden Fällen treten Spitzen der Al-Konzentration von ca. 7,5 - 11 Gew. % (Ti_3Al entspricht 13,8 Gew. %) und der Vanadinkonzentration von ca. 6 Gew. % auf. Gemäß Abb. 27 dürfte in beiden Fällen eine Ausscheidung von α_2 vorliegen, die sowohl mehr Aluminium als auch Vanadin als die α -Matrix enthält.

5. 1. 3. 3. Härteprofile

In den Abbn. 29 u. 30 sind für die Legierung TiAl6V4 Härteprofile der Diffusionszonen für verschiedene Reaktionstemperaturen und -zeiten wiedergegeben. Aus diesen Kurven können die Ausdehnung der Diffusionszone und mit Hilfe von Eichkurven die Sauerstoffkonzentrationsprofile (s. 5. 1. 3. 4) bestimmt werden. In den Abbn. 31 - 33 ist der Abstand von der Grenzfläche Oxid/Legierung bis zu der Fläche, an der die Mikrohärtigkeit HV 0,025 noch 50 Härteeinheiten (entsprechend $\approx 0,1$ Gew. % O) über der Kernhärtigkeit liegt, als Funktion von Reaktionstemperatur und -zeit für Titan technischer Reinheit, TiAl6V4 und TiAl6V6Sn2 wiedergegeben. Die Kurven geben einen Anhaltspunkt für den zeitlichen Verlauf der Ausdehnung der Diffusionszone. Die Dicke der Randzone, die nach einer Glühbehandlung an Luft zu entfernen ist, um ein Werkstück mit dem ursprünglichen Sauerstoffgehalt zu erhalten, muß mit Hilfe der Härteprofile (Abbn. 29 - 30) bestimmt werden.

5. 1. 3. 4. Abschätzung des in der Diffusionszone der Legierung TiAl6V4 gelösten Sauerstoffs

Die Masse m_{DZ} des zur Zeit t durch die Reaktion mit Luft gelösten Sauerstoffs in der zu dieser Zeit ausgebildeten Diffusionszone ist gegeben durch

$$m_{DZ}(t) = \int_{\text{Oxid/Leg.}}^{\text{Kern}} (C(x, t) - C_0) \rho(x) dV$$

dabei ist C_0 die Sauerstoffkonzentration der Legierung vor der Reaktion, $C(x, t)$ das Konzentrationsprofil des Sauerstoffs in der Diffusionszone, $\rho(x)$ die vom Sauerstoffgehalt abhängige Dichte und dV das Volumenelement mit $dV = A dx = dx$, wenn die Massenzunahme wie üblich auf eine Flächeneinheit der Oberfläche zur Zeit $t = 0$ bezogen wird. x ist der Abstand von der Grenzfläche Legierung/Oxid. Zur Berechnung des Integrals muß der Zusammenhang zwischen Härte und Konzentration bekannt sein. Mit Hilfe der unter 5. 1. 3. 2 bereits erwähnten Eichproben mit 0,65; 1,8; 4,2; 7,4 und 13,9 Gew. % Sauerstoff auf der Basis der Legierung TiAl6V4 ergibt sich die in Abb. 34 dargestellte Eichkurve für die α -Phase. Die eingezeichneten Meßpunkte wurden aus acht bis zehn Einzelmessungen in der α -Phase ermittelt. Obwohl die Streuung bei der niedrigen Belastung mit 25 p infolge der Anisotropie groß ist, sind die Mittelwerte gut reproduzierbar. Zur Berechnung von m_{DZ} wurden die Härteprofile in den Abbn. 29 u. 30 geglättet und bis zur Phasengrenze Legierung/Oxid (ca. 10 - 25 μm) extrapoliert. Mit Hilfe der Eichkurve Abb. 34 wurden dann an äquidistanten Stützstellen die Konzentrationen bestimmt und das Integral näherungsweise mit Hilfe der Trapezregel berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbn. 35 - 38 zusammen mit der Gesamtmassenzunahme als Funktion von Zeit und Temperatur in doppelt logarithmischem Maßstab aufgetragen. In Abb. 39 sind die entsprechend der Extrapolation der Härteprofile erhaltenen Sauerstoffkonzentrationen der Grenzfläche Legierung/Oxid als Funktion der Reaktionszeit mit der Reaktionstemperatur als Parameter wiedergegeben. Zur Erläuterung der Berechnung der Masse m'_{DZ} des bis zur Zeit t in "früheren" Diffusionszonen gelösten Sauerstoffs der mit m_{DZ} nicht erfaßt wurde, diene die schematische Abb. 40. In ihr sind für die Zeiten $t = 0$, t_1 und $t_2 > t_1$ die Ausdehnung des Oxids ξ_{Ox} , die Lage der Grenzfläche Oxid/Legierung $\xi_{Leg.}$ und die Konzentrationsprofile eingezeichnet. $\xi_{Leg.}$ kann experimentell als Differenz zwischen dem Durchmesser vor Versuchsbeginn und demjenigen nach dem Versuch mit entferntem Oxid durch Ausmessen mit einem Mi-

krometer oder im Schliff unter dem Mikroskop bestimmt werden. Mit dieser Information und mit Hilfe der in Abb. 39 enthaltenen kann dann die in Abb. 41 mit $C_s(x)$ bezeichnete Kurve gezeichnet werden. m'_{DZ} wird dann nach

$$m'_{DZ}(t) = \int_{\xi_{Leg}(t=0)}^{\xi_{Leg}(t)} (C_s(x, t) - C_0) \rho(x) dx$$

berechnet. Die Ergebnisse der Abschätzung sind in den Abbn. 35 - 38 eingetragen.

5. 1. 4. Ausbildung der Oxidschicht

Im folgenden werden die Ergebnisse der Dickenmessung an den Oxidschichten mitgeteilt und der Aufbau der Oxide nach Beobachtungen mit dem Rasterelektronenmikroskop beschrieben.

5. 1. 4. 1. Schichtdicke der Oxide

Die Dicke der Oxidschichten wurde unter dem Lichtmikroskop mit Meßokular und z. T. im Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Die Ergebnisse sind in den Abbn. 42 - 46 als Funktion von Zeit und Temperatur enthalten. Der reziproke Wert der Steigung ist den Kurven, soweit sie in der doppelt logarithmischen Darstellung angenähert linear verlaufen, beigefügt. Ein Vergleich mit dem entsprechenden Wert für die Massenzunahme der Gesamtreaktion (Wert in Klammern) läßt erkennen, daß das Oxidwachstum innerhalb der Meßgenauigkeit etwa den gleichen zeitlichen Verlauf nimmt wie die Massenzunahme der Gesamtreaktion.

5. 1. 4. 2. Morphologie und chemische Zusammensetzung der Oxidschichten

Zur ersten Orientierung für den Aufbau der Oxidschichten der Titanlegierungen diene die Abb. 47 a - d. In ihr ist eine nach 1080-stündiger Reaktion bei 700° C an Luft erhaltene Oxidschicht von Titan technischer Reinheit abgebildet. Der Aufbau dieser Schicht

ist mit einigen Abwandlungen typisch für die Oxidschichten der untersuchten Legierungen für die Temperaturen 700 u. 800° C und den untersuchten Zeitbereich. Zwei Schichten können unterschieden werden (Abb. 47 b und c). Die äußere besteht aus säulenförmigen Kristallen mit bevorzugter Wachstumsrichtung parallel zur Säulenachse. Die Dicke der Schicht entspricht etwa der Kristallgröße. Die innere Schicht besteht aus kleineren und gleichmäßig gewachsenen Kristallen. Die Zahl der Hohlräume scheint von außen nach innen abzunehmen. Einige Risse parallel zur Oberfläche sind zu erkennen. An der Phasengrenze Legierung/Oxid heben sich die einzelnen α -Körner wegen der von der Kornorientierung abhängigen Oxidationsgeschwindigkeit oder wegen bevorzugter Oxidation an den Korngrenzen deutlich voneinander ab (Abb. 47 a u. d).

5. 1. 4. 2. 1. Morphologie der Oxide an der Grenzfläche Oxid/Luft

Das Aussehen der äußeren Schicht an der Grenzfläche Oxid/Luft wird, in Wachstumsrichtung des Oxids betrachtet, in den Abbn. 48 - 50 für 500, 700 und 1100° C gezeigt. Nach einer Reaktion von 5800 h bei 500° C an Luft besteht die Oxidoberfläche aus kleinen Kristallen, die bei Titan technischer Reinheit und TiAl6V4 ein schuppenartiges, bei TiAl5Sn2,5; TiAl6V6Sn2 und TiAl7Mo4 eine nadelige Gestalt haben (Abb. 48). Die Plattendicke bzw. der Nadeldurchmesser ist kleiner als 1 μ m. Die Oxidoberflächen nach 1000-stündiger Oxidation bei 700° C sind aus säulenförmigen Kristallen aufgebaut. Der Querschnitt der Kristalle senkrecht zur bevorzugten Wachstumsrichtung ist bei den α -Legierungen polygonal; bei den (α + β)-Legierungen erscheinen die Kanten etwas abgerundet und die Oxidoberfläche geschlossener (Abb. 49). Ein Vergleich der Abbn. 48 und 49 zeigt, daß bei Erhöhen der Reaktionstemperatur von 500 auf 700° C die Größe der Oxidkristalle an der Grenzfläche Oxid/Luft von ~ 0,5 auf ca. 2 - 4 μ m ansteigt. Bei noch höheren Temperaturen z. B. 1100° C nimmt die Größe der Oxidkristalle bei Titan technischer Reinheit wieder ab, bei den übrigen Legierungen noch etwas zu (Abb. 50). Die Oxidoberfläche von Titan technischer Reinheit erscheint bei dieser Temperatur wesentlich kompakter als die der Legierung TiAl7Mo4, die aus großen, nicht sehr dicht gepackten Kristallen be-

steht. Trotzdem zeigt Titan technischer Reinheit die höchste und TiAl7Mo4 die geringste Massenzunahme. Aus der Morphologie des Oxids an der Grenzfläche Oxid/Luft allein kann demnach nicht auf das Oxidationsverhalten geschlossen werden. Die Ausbildung der Oxidoberfläche der Legierung TiAl6V6Sn2 (Abb. 51) läßt jedoch bereits nach einer Reaktionszeit von 72 h bei 700° C einen katastrophalen Verlauf der Oxidation erkennen. Der Aufbau der Oxide dieser Legierung wird gesondert beschrieben (5. 1. 4. 2. 3).

5. 1. 4. 2. 2. Aufbau der Oxide senkrecht zur Werkstoffoberfläche

Der Aufbau der Oxidschicht auf Titan technischer Reinheit nach Oxidation bei 700° C wurde zu Beginn des Abschnitts 5. 1. 4. 2 beschrieben. Bei Temperaturen von 800° C bis 1100° C bilden sich teilweise andersartige Oxidschichten. Die Abbn. 57 bis 59 zeigen, ergänzend zu Abb. 47, den Aufbau der Oxidschichten auf Titan technischer Reinheit senkrecht zur Oberfläche nach Oxidation bei 800, 900 und 1100° C. Nach der Reaktion von 1080 h bei 800° C (Abb. 57) besteht die Oxidschicht aus einer Vielzahl von mehr oder weniger zusammenhängenden Schichten, deren Stärke von ca. 4 µm in der Nähe der Grenzfläche Luft/Oxid auf ca. 8 µm in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Metall zunimmt. Die Farbe ist gelblich. Zwei Schichten, eine dichtere, metallisch glänzende, anschließend an die Grenzfläche Metall/Oxid und eine gelbliche, wie oben beschrieben, werden nach 213-stündiger Reaktion bei 900° C (Abb. 58) beobachtet. Ähnlich sehen die Schichten nach Reaktion bei 1000 und 1100° C (Abb. 59) aus. Die metallisch glänzende innere Schicht scheint mit der Zeit auf Kosten der äußeren gelblichen zu wachsen. Wie eine qualitative Analyse (Abb. 60) ergab, ist die Konzentration von Titan in der inneren Schicht größer als in der äußeren.

Der Aufbau der Oxidschicht von TiAl6V4 nach Oxidation bei 700 u. 800° C gleicht in etwa dem Aufbau der entsprechenden Oxidschichten auf Titan technischer Reinheit. Bei 800° C (Abb. 61) bilden sich wie bei 700° C durch Zeilen von Hohlräumen markierte Schichten parallel zur Oberfläche aus. Der Effekt ist jedoch nicht so stark ausgeprägt wie bei Titan technischer Reinheit und tritt bei einer Reaktions-temperatur von 900° C nach 1080 Stunden nicht mehr auf (Abb. 63a u. b)

In Abb. 62 a ist das Gefüge des Oxids im Querschliff senkrecht zur Oberfläche wiedergegeben. Im äußeren ca. 120 μm dicken Teil der Schicht ist eine zweite Phase ausgeschieden. Sie erscheint im ungeätzten Schliff grau und hat nach der qualitativen Röntgenfluoreszenzanalyse (Abb. 63 c und 64) einen erhöhten Gehalt an Aluminium und einen verminderten Titan- und Vanadiningehalt. Im inneren Teil der Schicht fällt die Vanadinkonzentration ausgehend von der Grenzfläche Legierung/Oxid zunächst ab und steigt nach außen hin wieder an. Die Intensität der Aluminiumstrahlung liegt im inneren Teil nicht wesentlich über der Untergrundstrahlung. Die Härte der Oxidschicht (Abb. 65) steigt von der Grenzfläche Oxid/Legierung nach außen hin an.

Mit Hilfe von Elektronenbeugungs- und Röntgenbeugungsaufnahmen wurde versucht, die entstehenden Oxide zu identifizieren. Tab. 4 enthält die Gitterabstände, die an einer durch zweistündige Reaktion an Luft von 1000 $^{\circ}\text{C}$ entstandenen Oxidschicht der Legierung TiAl6V4 erhalten wurden. Zum Vergleich sind die Gitterabstände für TiO_2 (Rutil), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, Ti_2O_3 , TiO und die d-Werte der drei stärksten Reflexe der Aluminiumoxide $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Korund und $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit angegeben. Die durch Röntgenbeugung am pulverisierten Oxid bestimmten d-Werte entsprechen auch in ihren relativen Intensitäten denen von Rutil. Da das Oxid vermutlich bevorzugte Orientierungsrichtungen aufweist, ist eine eindeutige Zuordnung der durch Elektronenbeugung erhaltenen d-Werte nicht möglich. An beiden Grenzflächen werden d-Werte in der Nähe von denen von Rutil gefunden. An der Grenzfläche Oxid/Luft kommen auch solche von $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ oder $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, an der Grenzfläche Oxid/Legierung solche von TiO vor.

Der Aufbau der Oxide auf TiAl5Sn2,5 und TiAl7Mo4 gleicht nach Oxidation bei den untersuchten Temperaturen bis 900 $^{\circ}\text{C}$ dem der Oxide von TiAl6V4. Bei beiden Legierungen reichert sich ab ca. 800 $^{\circ}\text{C}$ Aluminium in der Außenschicht des Oxids an. Die Oxide der Legierung TiAl7Mo4 scheinen von den untersuchten Legierungen die wenigsten Hohlräume aufzuweisen, soweit dies im Rasterelektronenmikroskop an Bruchflächen feststellbar ist. Bei einer Reaktionstemperatur von 1000 $^{\circ}\text{C}$ beginnt die Legierung TiAl5Sn2,5 ähnlich wie die Legierung TiAl6V6Sn2 (vergl. 5. 1. 4. 2. 3) nach ca. 50 h katastrophal zu oxidieren.

5. 1. 4. 2. 3. Aufbau und qualitative chemische Analyse von Oxiden der Legierung TiAl6V6Sn2

Wie bereits erwähnt, verläuft die Oxidation von TiAl6V6Sn2 bei 700° C katastrophal. Bis zu Reaktionszeiten von 16 h bei 700° C werden noch keine wesentlichen Abweichungen im Vergleich mit den anderen ($\alpha + \beta$)-Legierungen gefunden. Spätestens nach 72 h tritt auf der primär gebildeten Oxidschicht eine zweite Phase auf (Abb. 51), die ihrem glasartigen Aussehen nach bei Reaktionstemperatur flüssig ist. Die einzelnen Kolonien dieser Phase scheinen durch Zusammenfließen von einzelnen Flüssigkeitstropfen zu entstehen (Abb. 51 a). Daneben gibt es Oxidaufbrüche mit und ohne Bedeckung mit der zweiten Phase um den Krater (Abb. 51 c u. b). Nach 360 h ist die Oxidoberfläche an einer noch größeren Zahl von Stellen warzenartig ausgebeult (Abb. 11). Die Warzen sind verschieden groß und an der höchsten Erhebung aufgebrochen. Die restliche Oxidoberfläche weist eine Vielzahl von Rissen auf (Abb. 52). Nach 1000 h ist die Probe durchoxidiert (Abb. 10 f). Abb. 53 zeigt einen Teil der Oberfläche. Im rechten oberen Teil ist noch die Oberfläche des Oxids zu erkennen, wie sie nach einigen hundert Stunden Oxidation vorliegen dürfte. Die chemische Zusammensetzung der glasartigen Phase auf der Oxidoberfläche wurde qualitativ mit Hilfe der Mikroröntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Der abgerasterte Oberflächenausschnitt ist in Abb. 54 a und b wiedergegeben. Die Verteilung der Elemente Ti, V, Al, O enthalten die Teilbilder c, d, e und f, die mit Hilfe der K α -Röntgenstrahlung der entsprechenden Elemente aufgenommen wurden. Aufgrund dieser qualitativen Analyse ist die glasartige Phase ein Vanadinoxid, wahrscheinlich das bei 674° C schmelzende V₂O₅ (Tab. 7). Eine Punktanalyse ergab, daß die Intensität der Strahlung von Ti, Al und Sn nicht über der des Untergrunds liegt. Die Grenzfläche Oxid/Legierung (Abb. 55) ist nach einer Reaktionszeit von 72 h uneben, sie besteht aus einer Vielzahl aneinandergrenzender Mulden. In mancher dieser Mulden wächst das Oxid besonders schnell, wie im Querschliff (Abb. 56) zu erkennen ist. Das Oxid in der Mulde besteht aus einem Titanoxid mit etwa den Gehalten an Legierungselementen, die der Legierungszusammensetzung entsprechen.

Nach Oxidation bei 800°C mit Reaktionszeiten kleiner als etwa 100 h und nach Oxidation bei 900°C und 1000°C sind die Oxidschichten aus einer feinkörnigen Schicht anschließend an die Grenzfläche Luft/Oxid, einer grobkörnigen mittleren Schicht und einer feinkörnigen inneren Schicht angrenzend an die Grenzfläche Oxid/Legierung aufgebaut (Abb. 66 a - d). Nach einer Reaktion von 70,5 h bei 1000°C erscheint die äußere Schicht im Querschliff zweiphasig (grau mit schwärzlichen Ausscheidungen), die dicke mittlere Schicht gelb mit grauen Ausscheidungen und die dünne innere Schicht gelb (Abb. 67 a - d). Das mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse qualitativ bestimmte Konzentrationsprofil der Legierungselemente und das System $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Lang u. a. 1952) ist in Abb. 68 a u. b wiedergegeben. Die grauen Ausscheidungen in der gelben Schicht dürften aus Al_2O_3 , die gelbe Schicht selbst aus Titanoxid mit etwa konstanten, nahezu der Legierungszusammensetzung entsprechenden Gehalten an Titan, Al, V und Sn bestehen. Die äußere Schicht besteht aus Titanoxid mit nach außen abnehmenden Gehalten an Sn und V und einer Al-haltigen Phase. Gemäß dem binären System $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ dürfte es sich bei dieser Phase um $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ handeln. Nach Oxidation bei 1100°C wird nach kurzen Oxidationszeiten (0,5 - 1 h) nur noch eine kompakte glasartig erscheinende Schicht beobachtet (Abb. 66 e).

5. 2. Die Bildung von Oberflächenrissen

Wie bereits erwähnt, (vergl. 5. 1. 3. 2), werden nach der Reaktion von Titanlegierungen mit Luft bei höheren Temperaturen auch ohne äußere mechanische Spannungen nach Abkühlen auf Raumtemperaturen in der Diffusionszone Risse beobachtet. Ihre Entstehung, der Einfluß zusätzlicher äußerer mechanischer Spannungen während der Reaktion und der Einfluß einer durch Gasaufnahme aus Luft gebildeten Diffusionszone auf einige mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur und Temperaturen bis 550°C soll im Folgenden am Beispiel der Legierung TiAl6V4 betrachtet werden.

5. 2. 1. Bildung von Oberflächenrissen in der Diffusionszone ohne äußere mechanische Spannungen

Die Gefügebilder der Querschliffe (Zylinderachse der Proben senkrecht zur Bildebene) in den Abbn. 19 - 26 zeigen von der Oberfläche ausgehende Risse, wie sie am Ende des Zyklus Aufheizen - Halten bei Reaktionstemperatur - Abkühlen an Luft auf Raumtemperatur beobachtet werden. Der Verlauf eines Risses an der Mantelfläche ist in Abb. 25 e wiedergegeben. Aus dem vorwiegend radialen Verlauf der Risse in Ebenen durch die Zylinderachse ist zu schließen, daß sie durch tangentielle Zugspannungen bzw. Dehnungen in der Diffusionszone entstanden sind. Aus der Tatsache, daß die Rißflanken keine lichtoptisch sichtbaren Oxidschichten aufweisen ist zu folgern, daß die Risse während der Abkühlung auf Raumtemperatur entstanden sind.

Vergleicht man die Ausdehnung der Risse in radialer Richtung mit dem entsprechenden Mikrohärteprofil, so stellt man fest, daß sie in dem Abstand von der Grenzfläche Legierung/Oxid enden, in dem die Mikrohärte gemessen bei Raumtemperatur auf Werte von HV (0,025) $\approx 500 \text{ kp/mm}^2$ abfällt. Abb. 69 gibt diesen Zusammenhang zwischen der Länge der Risse, bestimmt aus den Gefügebildern und dem Abstand von der Grenzfläche Oxid/Diffusionszone bei dem die Härte HV (0,025) $= 500 \text{ kp/mm}^2$ erreicht ist, für die Legierung TiAl6V4 wieder. Zur Erklärung dieses experimentellen Befundes werden die durch die Ausbildung der Diffusionszone bedingten Eigenschaftsänderungen, wie

1. die Volumenänderung durch Ansteigen des O_2 -Gehaltes
 2. die Änderung des Ausdehnungskoeffizienten mit dem O_2 -Gehalt
 3. die Abnahme des Formänderungsvermögens mit dem O_2 -Gehalt
- sowie die durch den Versuchsablauf und die Probenwahl bedingten Ursachen wie
4. das Verhältnis der Querschnitte von Diffusionszone und Kern und
 5. der Einfluß von radialen Temperaturgradienten
- herangezogen.

5. 2. 1. 1. Volumenänderung durch Sauerstoffaufnahme

Die Grenzfläche Oxid/Diffusionszone wandert entsprechend der Oxidationsgeschwindigkeit in das Innere der Probe. Durch Lösen von Sauerstoff nimmt das Volumen zu (vergl. Abb. 4), es werden Druckspannungen in der Diffusionszone erzeugt. Ein experimenteller Nachweis dafür läßt sich durch Messen der Längenausdehnung von Proben geeigneter Geometrie während der Oxidation in einem Dilatometer erbringen. Dabei muß der Querschnitt der Proben für die Dilatometerversuche so klein sein, daß die in der Diffusionszone erzeugten Druckspannungen trotz der entgegengesetzt wirkenden Kräfte des Meßsystems (< 40 p) ausreichen, die gesamte Probe zum Kriechen zu veranlassen. Die verwendeten Proben waren zylindrisch mit einem Außendurchmesser von 5 mm und einer Länge von 50 mm. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen wurde durch Innenbohrungen mit Durchmessern von 0; 2 u. 3 mm variiert. Vor Reaktionsbeginn wurden die Proben im Dilatometer unter Argon mit ca. $50^{\circ}/\text{min}$. auf 800° C aufgeheizt und dort solange gehalten, bis die Längenänderungen bedingt durch Phasenumwandlungen abgeklungen waren. Erst dann wurde die Argonatmosphäre gegen Luft ausgetauscht und die Längenänderung als Funktion der Reaktionszeit registriert. Bei der Auswertung der Versuche wurde die Längenänderung abgezogen, die durch Oxidbildung an den Enden der Probe entsteht. Der Verlauf der Längenzunahme während der Oxidation bei 800° C als Funktion der Zeit ist für Titan technischer Reinheit in Abb. 70 wiedergegeben. Die Längenausdehnung nimmt mit steigendem Oberflächen/Volumenverhältnis zu.

Zum Vergleich der verschiedenen Legierungen dienten Proben mit einer Innenbohrung von 2 mm Durchmesser. Die Ergebnisse sind in Abb. 71 dargestellt. Die $(\alpha + \beta)$ -Legierungen weisen eine wesentlich stärkere Längenzunahme als die α -Legierungen auf.

5. 2. 1. 2. Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten vom Sauerstoffgehalt

Je nachdem, ob der Ausdehnungskoeffizient der Diffusionszone α_{DZ} größer oder kleiner als der Ausdehnungskoeffizient des Kerns α_{K} ist, sind beim Abkühlen Zug- oder Druckspannungen in der Dif-

fusionszone zu erwarten. Um einen Anhaltspunkt für die Abhängigkeit des linearen Ausdehnungskoeffizienten vom Sauerstoffgehalt zu bekommen, wurde die lineare Ausdehnung von TiAl6V4 mit 0,2 Gew. % und 4,5 Gew. % Sauerstoff im Dilatometer unter Argonatmosphäre im Temperaturbereich bis 1000°C gemessen. Beide Legierungen waren vor dem Versuch bei 1050°C gegläht worden. Ihre Aufheizkurven zeigen deshalb nicht die für Legierungen mit polygonalem Gefüge aus α und β typische Kontraktion infolge der α/β -Umwandlung (vergl. Abb. 72). Der mittlere Ausdehnungskoeffizient der sauerstoffhaltigen Legierung ist um ungefähr 16 % größer als derjenige der Legierung mit 0,2 Gew. % Sauerstoff.

5. 2. 1. 3. Abhängigkeit des Formänderungsvermögens vom Sauerstoffgehalt

Die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung als Maß für das Formänderungsvermögen sind als Funktion der Sauerstoffkonzentration bis 1,33 Gew. % Sauerstoff für Legierungen auf der Basis TiAl6V4 für Raumtemperatur in Abb. 73 a wiedergegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Bruchdehnung für Legierungen mit 0,17 und 1,3 Gew. % Sauerstoff ist in Abb. 73 c dargestellt. Bei Raumtemperatur ist die Bruchdehnung und -einschnürung spätestens bei einem Gehalt von 1,3 Gew. % Sauerstoff sehr gering, die Probe bricht bei 84 kp/mm^2 mit einer plastischen Verformung von $\delta_5 = 0,05\%$. Erst ab ca. 300°C nehmen Bruchdehnung und -einschnürung wieder höhere Werte an. In erster Näherung können die Kurven in Abb 73 c als repräsentativ für das Formänderungsvermögen von Diffusionszone und Kern betrachtet werden.

5. 2. 1. 4. Einfluß des Querschnittverhältnisses von Kern und Diffusionszone

Unter den gewählten Versuchsbedingungen ist der Flächenanteil des Kerns (A_{Kern}) groß gegen den der Diffusionszone (A_{DZ}) und den der Oxidschicht. Die makroskopische Gesamtdehnung des Verbundes Kern-Diffusionszone-Oxidschicht wird deshalb während eines Temperaturzyklus im wesentlichen vom Kern bestimmt. Nur wenn $A_{\text{DZ}} \approx A_{\text{Kern}}$ ist,

kann bei höheren Temperaturen durch die Ausbildung der Diffusionszone ein Kriechen des Kerns bewirkt werden.

5. 2. 1. 5. Einfluß von radialen Temperaturgradienten auf die Rißbildung während der Abkühlung

In Abb. 74 sind für einen bestimmten Zeitpunkt während der Abkühlung der Temperaturverlauf und der Verlauf des Ausdehnungskoeffizienten über den Querschnitt der Probe schematisch dargestellt. Ein axialer Temperaturgradient in der Diffusionszone in der Ebene S - S wird wegen der kleinen Abmessungen der Diffusionszone im Verhältnis zur Höhe der Probe vernachlässigt. Für eine Abschätzung werden die Dehnungen in der Ebene S - S in tangentialer Richtung für Kern und Diffusionszone betrachtet. Da der Flächenanteil des Kerns bei den Versuchen groß gegen den der Diffusionszone war, kann angenommen werden, daß die makroskopische Dehnung der Probe während der Abkühlung vom Kern bestimmt wird. Für die unabhängige thermische Ausdehnung von Kern und Diffusionszone gilt mit den Bezeichnungen der Abb. 74

$$\epsilon_{DZ} = \alpha_{DZ} \cdot \Delta T_{DZ} \quad \text{für die Diffusionszone und}$$

$$\epsilon_K = \alpha_K \cdot \Delta T_K \quad \text{für den Kern.}$$

Der Diffusionszone wird bei der Abkühlung die Dehnung

$$\epsilon_{DZ} - \epsilon_K = \Delta \alpha \cdot \Delta T_K + (\alpha_K + \Delta \alpha) \Delta T$$

aufgezwungen.

Im Grenzfall langsamer Abkühlung ist

$$\Delta T \approx 0 \quad \text{und} \quad \Delta \epsilon = \epsilon_1 = \Delta \alpha \Delta T_K$$

Setzt man für $\Delta\alpha$ den gemessenen Wert $\Delta\alpha = 0,16 \cdot 10^{-5}$ pro Grad (4,5 Gew. % Sauerstoff) ein und für $\Delta T = 400^\circ \text{C}$ einen Wert, der das geringe Formänderungsvermögen der Diffusionszone zwischen Raumtemperatur und 400°C berücksichtigt (vgl. Abb. 73), dann berechnet sich die der Diffusionszone aufgezwungene Dehnung zu

$$\epsilon_1 = 0,16 \cdot 10^{-5} \cdot 400 \approx 0,0006 \approx 0,06 \text{ \%}$$

Im Grenzfall sehr schneller Abkühlung d. h. bei Ausbildung eines großen Temperaturgradienten ist

$$\Delta T_K \approx 0 \quad \text{und} \quad \Delta\epsilon = \epsilon_2 = (\alpha_K + \Delta\alpha)\Delta T$$

mit den Werten $\alpha_K \approx 10^{-5}$; $\Delta\alpha = 0,16 \alpha_K$ und $\Delta T = 400^\circ \text{C}$ berechnet sich die der Diffusionszone aufgezwungene Dehnung zu

$$\epsilon_2 = 1,16 \cdot 10^{-5} \cdot 400 \approx 0,005 \approx 0,5 \text{ \%}$$

Die der Diffusionszone aufgezwungene Gesamtdehnung liegt also zwischen den Werten ϵ_1 und ϵ_2 . Wie hoch die elastischen und plastischen Anteile der Dehnungen sind und welche Spannungen in der Diffusionszone auftreten ist schwer abzuschätzen, da schon das analog einfachere Problem mit homogener Probe einen hohen Aufwand erfordert (Boley u. Weiner 1967), der zudem die Kenntnis der Spannungs-Dehnungs-Kurve sowie der elastischen Konstanten im betrachteten Temperaturbereich voraussetzen würde. Aufgrund der Abschätzung ist zu erwarten, daß bei schneller Abkühlung (großer Temperaturgradient) die Zahl der radialen Risse in der Diffusionszone größer ist als bei langsamer Abkühlung. Außerdem müßte bei Proben homogener Zusammensetzung die Neigung zur Ribbildung mit steigendem Sauerstoffgehalt, d. h. abnehmendem Formänderungsvermögen, zunehmen. Um letztere Vermutung experimentell zu stützen, wurden Proben auf Basis der Legierung TiAl6V4 mit 0,2 und 4,5 Gew. % Sauerstoff einem starken radialen Temperaturgradienten ausgesetzt, der durch Abgießen der beiden Legierungen im Lichtbogenofen unter

Argon in eine zylindrische wassergekühlte Kupferkokille von 6 mm Durchmesser und 30 mm Länge erreicht wurde. Im Querschliff der Gußprobe der Legierung mit niedrigem Sauerstoffgehalt und einem aus groben δ -Körnern mit feinen α -Platten bestehendem Gefüge werden keine Risse beobachtet. Dagegen wird die Probe der Legierung mit 4,5 Gew. % Sauerstoff und einem dendritischen zweiphasigen Gefüge (Abb. 75a, durch radial verlaufende Risse (Abb. 75b) in mehrere Teile geteilt, da die durch den hohen Temperaturgradienten entstehenden positiven Dehnungen bzw. Spannungen in tangentialer Richtung wegen des geringen Formänderungsvermögens nicht abgebaut werden können.

Der Einfluß des Betrags der Temperaturgradienten auf die Rißbildung wurde qualitativ an zylindrischen Proben von 4;10 und 14 mm Durchmesser und ca. 10 mm Länge untersucht. Zur Erzeugung einer Diffusionszone wurden die Proben 1 Stunde bei 900°C geglüht und anschließend verschieden schnell abgekühlt. Die Art der Abkühlung und die im Schliff unter dem Mikroskop bei 500-facher Vergrößerung festgestellte Anzahl der Risse pro cm Umfang sind in Tab. 5 angegeben. Bei der langsamen Abkühlung mit 0,5° C/min werden nur wenige, mehr tangential verlaufende Risse (nicht mitgezählt) festgestellt, die wahrscheinlich bei der Probenpräparation entstanden sind. Eine höhere Rißhäufigkeit bei den Proben mit 4 mm Durchmesser ist nicht sicher festzustellen. Die Zahl der Risse wird bei den vorliegenden Bedingungen also in erster Linie durch die Größe des Temperaturgradienten bestimmt, die Eindringtiefe der Risse ist etwas kleiner als die Eindringtiefe der Diffusionszone (vergl. auch Abb. 69).

5. 2. 2. Bildung von Oberflächenrissen durch Gasaufnahme aus Luft während mechanischer Beanspruchung

Der Einfluß der Gasaufnahme aus Luft während mechanischer Beanspruchung auf die Rißbildung wurde im Zugversuch mit verschiedenen Verformungsgeschwindigkeiten bei 800° C, sowie im Kriech- und Zug-schwellversuch bei 550° C untersucht. Der Zugversuch bei 800° C simuliert Bedingungen wie sie bei der Warmumformung von Halbzeug vorliegen können. Die Temperatur von 550° C für die übrigen Versuche liegt im oberen Grenzbereich für die Verwendung als Konstruktionswerkstoff.

5. 2. 2. 1. Zugversuche bei 800° C mit Verformungsgeschwindigkeiten von 0,1; 1; 10; 100 mm/min.

Wie aus der Abb. 76 hervorgeht, steigen $\sigma_{0,2}$ und σ_B mit der Verformungsgeschwindigkeit von 1,2 bzw. 2,8 kp/mm² auf 20,6 bzw. 22 kp/mm² an. Bei den Verformungsgeschwindigkeiten 0,1; 1 und 10 mm/min verformt sich die Legierung TiAl6V4 infolge ihres feinkörnigen Gefüges superplastisch. Die Versuche wurden nach einer Dehnung von 150 % (0,1 mm/min.), 300 % (1 mm/min.) und 350 % (10 mm/min.) ohne Bruch der Probe abgebrochen. Bei der Verformungsgeschwindigkeit mit 100 mm/min. betrug die Bruchdehnung δ_5 74 %. Die Rißbildung in der Oxidschicht und der Diffusionszone wurde an den Stellen untersucht, an denen der Durchmesser der Proben durch plastische Verformung von 6 auf 3,5 mm abgenommen hatte, was einer plastischen Verformung in Zugrichtung von ca. 200 % entspricht. Bei der mit 100 mm/min. verformten Probe liegt diese Stelle im Bereich der Einschnürung.

Trotz der relativ hohen Temperatur bilden sich in der während des Aufheizens (1 h) und während des Versuches gebildeten Oxidschicht und Diffusionszone Risse (Abb. 77), die jedoch wegen der geringen Ausdehnung die Umformbarkeit bei 800° C nur wenig beeinflussen. Die Geschwindigkeit mit der sich die Diffusionszone am Rißgrund bildet, ist im Vergleich zu den Verformungsgeschwindigkeiten zu klein, um eine diskontinuierliche Rißfortpflanzung durch Verminderung des Formänderungsvermögens im Gebiet des Rißgrundes zu bewirken.

5. 2. 2. 2. Kriechversuch bei 550° C

Bei den Kriechversuchen wurden die Proben mit konstanter Kraft beansprucht. Die Anfangsspannung betrug 3; 6; 8,5 und 12 kp/mm². Nach verschiedenen Zeiten wurde der Versuch unterbrochen und die Proben auf Rißbildung untersucht. Typische Kriechkurven sind in Abb. 78 wiedergegeben. Die Untersuchung der Proben im Stereo- und Rasterelektronenmikroskop ergab, daß ab ca. 3 % bleibender Dehnung nach Zeiten von 100 Stunden (Abb. 79 a) Oberflächenrisse in der sich während der Aufheiz- und Versuchszeit ausbildenden Diffusionszone bilden.

5. 2. 2. 3. Zugschwellversuch bei 550° C

Im Zugschwellversuch bei 550° C mit einer anfänglichen Mittelspannung von 8,5 kp/mm² und einer Spannungsamplitude von 2,5 kp/mm² kriechen die Proben wie die in Abb. 78 miteingezeichneten Kurven zeigen. Auch hier setzt Rißbildung in der Diffusionszone bei ca. 3 % bleibender Dehnung nach einer Prüf- und Reaktionszeit von ca. 160 h ein (Abb. 79 b). Ein Bruch der Probe tritt auch nach 7 % bleibender Dehnung (nach 293 h und $1,7 \times 10^7$ Lastwechseln) nicht auf.

5. 2. 3. Einfluß einer durch Gasaufnahme an Luft gebildeten Diffusionszone auf die Rißbildung und auf einige mechanische Eigenschaften

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche dienen dem Vergleich der mechanischen Eigenschaften von Proben mit Diffusionszone und solchen ohne Diffusionszone aber gleicher Temperaturbehandlung. Die Diffusionszone wurde größtenteils "künstlich" durch eine Glühung von 3 h bei 800° C an Luft hergestellt. Daneben wurden zur Überprüfung der Übertragbarkeit auf praxisnahe Bedingungen auch Versuche an Proben unter wechselnder Beanspruchung durchgeführt, deren Diffusionszonen bei typischen Wärmebehandlungen oder im Kriechversuch bei 500° C erzeugt worden waren.

5. 2. 3. 1. Quasistatische und schlagartige Beanspruchung im Zug- und Schlagzugversuch an gekerbten ($\alpha_K = 4,4$) und ungekerbten Proben

Die mechanischen Eigenschaften ($\sigma_{0,2}$; σ_B ; σ_5 ; ψ) für ungekerbte Proben mit und ohne Diffusionszone sind in Abb. 80 für Raumtemperatur 200; 350; 500 und 650° C für eine Verformungsgeschwindigkeit von 1 mm/min. dargestellt. Das Vorhandensein der Diffusionszone hat auf die 0,2-Dehngrenze und die Zugfestigkeit innerhalb der Meßgenauigkeit keinen Einfluß. Dagegen wird die Bruchdehnung δ_5 und die Einschnürung ψ vermindert. Bei der Brucheinschnürung wird bei Raumtemperatur und 200° C eine Verminderung von 20 % und bei 500° C nur noch eine von ungefähr 2 % gefunden. Die Proben mit

Diffusionszone zeigen bei allen Versuchstemperaturen Risse in der Diffusionszone senkrecht zur Beanspruchungsrichtung. Abb. 81 zeigt typische Bilder der Oberfläche und des Gefüges außerhalb der Einschnürung für Versuchstemperaturen von 200° und 500° C. Bei den Proben ohne Diffusionszone werden im Bereich außerhalb der Einschnürung keine Risse festgestellt.

Betrachtet man die Oberfläche von Proben mit Diffusionszone während des Zugversuches mit dem Stereomikroskop bei 50-facher Vergrößerung, so wird schon bei einer quasielastischen Verformung im linearen Teil des Kraft-Verlängerungsdiagramms von 0,7 % die erste Rißbildung beobachtet. An im Zugversuch bei 200 und 550° C um 1,4 bzw. 4,6 % gedehnten Proben sind im Rasterelektronenmikroskop Risse erkennbar. Bei den gekerbten Proben, (Tab. 6), wird durch die Diffusionszone die Zugfestigkeit, die Kerböffnung bis zum Bruch (gemessen mit Ansatzdehnungsmesser) vermindert. Das Kerbzugverhältnis σ_{BK}/σ_B nimmt von 1,8 auf 1,5 ab. Die Kerbschlagzähigkeit, bestimmt im Schlagzugversuch, fällt durch den Einfluß der Diffusionszone von 6,6 auf $5,9 \text{ kpcm}^{-2}$. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Kerbschlagzähigkeit wurden Kerbschlagbiegeversuche bei der Siedetemperatur von Stickstoff (-198° C), bei Raumtemperatur und bei 200° C an Proben mit ISO-Spitzkerben nach DIN 50 115 durchgeführt. Der ungefähre Verlauf der Kerbschlagzähigkeit als Funktion der Temperatur ist in Abb. 82 wiedergegeben. Die Kerbschlagzähigkeit beider Probenarten nimmt mit abnehmender Temperatur ab. Die Kerbschlagzähigkeit der Proben mit Diffusionszone liegt erst bei -198° C deutlich unter der von Proben ohne Diffusionszone.

Ein Vergleich von Proben mit und ohne Diffusionszone im Kriechversuch bei 550° C und einer Anfangsspannung von 12 kp/mm^2 (vgl. 5. 2. 2. 2) ergibt innerhalb der Meßgenauigkeit keine Unterschiede in der Kriechkurve. Die Rißbildung setzt jedoch bei den Proben mit Diffusionszone schon nach einer bleibenden Dehnung von ca. 1,1 % ein.

5. 2. 3. 2. Wechselbeanspruchung

Die Wöhlerkurven von Proben mit und ohne Diffusionszone, wie sie im Umlaufbiegeversuch bestimmt wurden, sind in den Abbn. 83 u. 84 a und b wiedergegeben. Durch die Diffusionszone wird die Zeit- und Dauerfestigkeit ($N \sim 10^7$) besonders bei Raumtemperatur (Abb. 83) stark vermindert. Eine Untersuchung der Probenoberflächen nach dem Versuch mit Stereo- und Rasterelektronenmikroskop ergab, daß nach den Versuchen bei Raumtemperatur die Mantelflächen der zylindrischen Proben keine Risse aufwiesen, wenn man von Rissen im Bereich des Gewaltbruches absieht. Auf der Mantelfläche der Dauerläufer wurde nur bei den Proben mit Diffusionszone nach Beanspruchung bei 550°C Risse in der Diffusionszone gefunden.

Die künstliche Diffusionszone (3 h/ 800°C an Luft) und die während eines Kriechversuchs (2000 h/ 500°C an Luft) entstandene Diffusionszone vermindern die Zeitfestigkeit auf etwa die gleichen Werte (Abb. 84 b und a).

Der Einfluß von Diffusionszonen, wie sie bei verschiedenen technischen Wärmebehandlungen erhalten wurden, auf die Lastspielzahl bis zum Bruch im Zug-Druck-Wechselversuch bei einer Spannungsamplitude von 40 kp/mm^2 wird in Abb. 85 wiedergegeben. Bei allen Proben mit Diffusionszone tritt der Bruch bei Lastspielzahlen kleiner 10^5 ein. Von den Vergleichsproben ohne Diffusionszone gehen nur die im β -Gebiet bei 1025°C geglühten Proben bei Lastspielzahlen kleiner 10^6 zu Bruch.

6. Diskussion

6.1. Zum Oxidationsverhalten der untersuchten Titanlegierungen

Einen Überblick über die Oxidationsbeständigkeit der untersuchten Legierungen gibt Abb. 86, in der die Massenzunahme durch 1-, 50- und 1000-stündige Oxidation gegen den reziproken Wert der Temperatur aufgetragen ist. Aus dieser Abbildung lassen sich folgende wesentliche Ergebnisse der Oxidationsversuche entnehmen:

- a) Die Legierung mit dem höchsten Vanadiningehalt (= 5 At. %) TiAl6V6Sn2 oxidiert bei 700 und 800° C katastrophal, nicht dagegen bei 900° C. Die Sn-haltigen Legierungen TiAl5Sn2,5 (1 At. % Sn) und TiAl6V6Sn2 (0,8 At. % Sn) oxidieren bei 1000 und 1100° C stärker als Titan technischer Reinheit.
- b) Bei den vanadinfreien Legierungen Ti technischer Reinheit, TiAl5Sn2,5 und TiAl7Mo4 nimmt die Oxidationsbeständigkeit mit der Aluminiumkonzentration bei 600, 700, 800 und 900° C zu.
- c) Die Legierung TiAl6V4 zeigt nach langen Oxidationszeiten (1000 h) etwa die gleiche Massenzunahme wie Titan technischer Reinheit.

Die katastrophale Oxidation der Legierung TiAl6V6Sn2 scheint aufgrund der in Kap. 5.1 beschriebenen Beobachtungen bei 700° C folgenden Verlauf zu nehmen. Im Zeitbereich von ca. 2 bis 50 h verläuft die Massenzunahme und das Wachstum der Oxidschicht etwa nach einem linearen Zeitgesetz. Die Werte der Massenzunahme und der Dicke der Oxidschicht sind höher als die von Titan technischer Reinheit. Dieses Verhalten entspricht der an binären Ti-V Legierungen mit 0,84 und 3,88 Gew. % Vanadin beobachteten erhöhten Massenzunahme im Vergleich zu Titan technischer Reinheit (Maynor u. a. 1955). Durch die allmähliche Erhöhung des Sauerstoffgehaltes in der Diffusionszone nimmt der Anteil der α -Phase und der Vanadiningehalt in der β -Phase zu. In der Nähe oder an der Grenzfläche β -Phase/Oxid bilden sich Keime von flüssigem V_2O_5 , da an diesen Stellen bei der Legierung TiAl6V6Sn2 , noch nicht

dagegen bei der Legierung TiAl6V4, die Löslichkeit von Vanadin im Rutilgitter bei 700°C überschritten wird. Da das Molvolumen von V_2O_5 mit 27 cm^3 pro V-Atom wesentlich größer als dasjenige von TiO_2 mit $18,8\text{ cm}^3$ ist, bilden sich in der Oxidschicht Risse, wenn die Keime bis zu einer kritischen Größe gewachsen sind. Durch die Risse kann flüssiges V_2O_5 an die Oberfläche gedrückt werden (Abb. 51 a und 54). Andererseits findet durch den verstärkten Transport von Sauerstoff entlang der Risse eine verstärkte Oxidation statt. Es bildet sich eine kalottenförmige Reaktionsfront aus (Abb. 55). Das sich bildende Oxid besteht aus Titan-dioxid mit Gehalten der Legierungselemente Al, V, Sn und kleinen Ausscheidungen von V_2O_5 (Abb. 56 a). Durch die kalottenförmigen Ausbeulungen wird die Fläche der Reaktionsfront vergrößert und damit die Massenzunahme beschleunigt. Durch die Oxidbildung in den Kalotten entstehen zusätzliche Spannungen, welche die Oxidschicht warzenartig ausbeulen (Abb. 51 b). Dieser Prozess erhöht die Massenzunahme und führt schließlich zur Auffächerung der Probe (Abb. 10 c und f).

Bei 900°C und Reaktionszeiten unter 213 Stunden wurde dagegen keine katastrophale Oxidation der Legierung TiAl6V6Sn2 festgestellt (Abb. 10 d). Auf Titan technischer Reinheit bildet sich bei dieser Temperatur eine Oxidfolge TiO , Ti_2O_3 , TiO_2 , (Morton u. Baldwin 52, Kinna und Knorr 1956) In Tab. 7 sind deshalb die wichtigsten Oxide der beteiligten Metalle mit einigen ihrer Eigenschaften aufgelistet. Die Tatsache der gleichen Struktur und der ungefähr gleichen Gitterkonstanten läßt eine ausreichende Löslichkeit von V in TiO , Ti_2O_3 und TiO_2 bei 900°C , sowie von Sn in TiO_2 ($\approx 15\text{ Mol. \% SnO}_2$ in TiO_2 bei 900°C (Padurow 1956)) vermuten. Hinzu kommt, daß mit zunehmender Temperatur über 700°C die Stabilität von V_2O_5 abnimmt (Tab. 7) und daher die Keimbildung von V_2O_5 unwahrscheinlicher wird. Die Untersuchung und die qualitative Analyse der bei 900°C gebildeten Oxidschichten auf TiAl6V6Sn2 ergab keinen Hinweis auf die Bildung von V_2O_5 . Vielmehr bildet sich eine einheitlich gefärbte Oxidschicht, in der die Legierungselemente V und Sn gelöst sind. Der Al-Gehalt ist besonders nach längeren Zeiten in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Luft erhöht. Bei 1000°C

an Luft bildet sich auf der Legierung TiAl6V6Sn2 eine aus drei Schichten bestehende Oxidschicht (Abb. 67). Die graue, äußere Schicht besteht aus TiO_2 und einem Al-reichen Oxid (Abb. 68). Die katastrophale Oxidation der Legierung TiAl6V6Sn2 bei 700°C dürfte der Bildung von flüssigem V_2O_5 zuzuschreiben sein. Bedingt durch das hohe Molvolumen von V_2O_5 entstehen in der Oxidschicht Risse, die die Schutzwirkung des Oxids stark herabsetzen und zu einer unregelmäßigen Vergrößerung der Reaktionsfront führen. Bei 900°C wird keine katastrophale Oxidation beobachtet, da sich wegen der geringeren Stabilität von V_2O_5 bei 900°C und der höheren Löslichkeit von Vanadin in den Titanoxiden keine V_2O_5 -Ausscheidungen bilden können.

Bei den Al-haltigen und vanadinfreien Legierungen Ti , TiAl5Sn2,5 (8,7 At. % Al) und TiAl7Mo4 (12 At. % Al) nimmt die Oxidationsbeständigkeit mit steigendem Al-Gehalt ähnlich wie bei binären Ti-Al-Legierungen (Odgen 1953, Zwicker 1959) zu. Dieser Sachverhalt wird in Abb. 87 zusammenfassend dargestellt. Der Einfluß des Al-Gehaltes ist umso höher, je höher die Temperatur und je länger die Oxidationszeit ist. Mit ausschlaggebend für dieses Verhalten dürfte die Anreicherung von Al (Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$) in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Luft und der dichtere Aufbau der Oxidschichten im Vergleich zu Titan technischer Reinheit (vergl. Abb. 61 b mit Abb. 57) sein. Eine geschlossene Schicht aus Aluminiumoxid bildet sich bei den untersuchten Temperaturen und Aluminiumkonzentrationen nicht. Der Einfluß der Legierungselemente Zinn und Molybdän, die in geringeren Gehalten in den untersuchten Legierungen enthalten sind ($\text{Sn} < 1$ At. %; $\text{Mo} \approx 2$ At. %) kann nicht von dem der Elemente Aluminium und Vanadin getrennt werden.

Die Oxidationskinetik ändert sich sowohl mit der Temperatur (Temperaturintervall 100°C) als auch mit der Zeit. Eine Berechnung von Aktivierungsenergien wird deshalb nicht durchgeführt. Die Steigung der Kurven in Abb. 36 ist bei einer Auswertung nach der auf S. 17 angegebenen Beziehung gleich $-\frac{\log \frac{Q}{R}}{R} = \frac{Q}{m}$. Durch die teilweise großen Zeitintervalle zwischen den Meßpunkten geht die "Feinstruktur" des zeitlichen Verlaufs der Massenzunahme verloren. Diese Tatsache zeigt

ein Vergleich der entsprechenden Kurven in den Abb. 13, 14 und 15 mit denen der Abb. 88, die durch kontinuierliche Wägung gewonnen wurden. Die Kurve für $\text{TiAl}_6\text{V}_6\text{Sn}_2$ in Abb. 88 setzt sich aus einzelnen Ästen zusammen, über die in der Abb. 18 gemittelt wurde. Außerdem wird in den Darstellungen der Abb. 13 - 17 eine zu hohe Reaktionsgeschwindigkeit vorgetäuscht, wenn sich eine unregelmäßig geformte Reaktionsfront ausbildet. Dies ist z.B. bei der Oxidation von $\text{TiAl}_6\text{V}_6\text{Sn}_2$ bei 700°C der Fall (Abb. 55). Zur Verdeutlichung der Streuungen der Meßergebnisse der Massenzunahme verschiedener Autoren diene die Abb. 89, in der die eigenen Meßergebnisse für die Oxidation von Titan bei 700 und 900°C mit denen anderer Autoren (Davies u. Birchenall 1951, Morton u. Baldwin 1952, Zwicker 1959, Kofstad u.a. 1961, Rüdinger u. Weigand 1973) verglichen werden. Man sieht, daß die absoluten Werte und auch der zeitliche Verlauf der Massenzunahme stark voneinander abweichen können. Ursachen dafür sind abgesehen von eventuellen systematischen Fehlern die Reinheit der Gasatmosphäre, die im Ausgangswerkstoff enthaltenen Beimengungen (Stringer 1964), die Art der Textur und des Gefüges, die Probenform und die Oberflächenrauigkeit, die vor allem bei dünnen Proben und kurzen Zeiten die Massenzunahme bezogen auf die geometrische Oberfläche zu Beginn des Versuchs beeinflussen. Trotz dieser Einschränkungen läßt sich folgender Trend für die Zeitabhängigkeit der Massenzunahme ablesen. Bei 700°C kann bis zu Zeiten von ca. 20 Stunden die Massenzunahme näherungsweise durch ein parabolisches Zeitgesetz beschrieben werden. Im anschließenden Zeitbereich findet ein Übergang zu einem mehr linearen Zeitgesetz statt. Bei 900°C folgt die Massenzunahme im Zeitbereich von ca. 0,5 bis 10 Stunden einem linearen Zeitgesetz, dann näherungsweise einem parabolischen Zeitgesetz. Eine qualitative Erklärung dieses Verhaltens wird im folgenden aufgrund des beobachteten Aufbaus der Oxidschichten und aufgrund von Beobachtungen anderer Autoren versucht.

Nach röntgenographischen Messungen (Morton u. Baldwin 1952) besteht die Oxidschicht von Titan nach Oxidation an Luft bei 700 und 800°C über den ganzen Querschnitt aus TiO_2 (Rutil). Der Aufbau der Schicht nach 1080-stündiger Oxidation bei 700°C geht aus Abb. 47 hervor.

Im Zeitbereich mit parabolischem Verlauf bildet sich die mit 1 bezeichnete und einige μm dicke Schicht. Im anschließenden Zeitbereich mit annähernd linearem zeitlichen Verlauf der Massenzunahme bildet sich die mit 2 bezeichnete porige Schicht. Im Zeitbereich mit parabolischem Verlauf kommt deshalb die Diffusion von Sauerstoff zur Grenzfläche Oxid/Legierung oder die Diffusion von Sauerstoff in das Metall als geschwindigkeitsbestimmender Schritt infrage. Die Schicht 1 (Abb. 47) ist zwar an der Grenzfläche Luft/Oxid zerklüftet (Abb. 47 c und 49), sie scheint im tiefergelegenen Teil jedoch kompakt aufgebaut zu sein. Für eine Abschätzung, welcher Diffusionsprozess geschwindigkeitsbestimmend ist, fehlt die Kenntnis der Konzentrationsgradienten und des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in der Oxidschicht. Eine Abschätzung mit dem auf Seite 6 für kompakten Rutil angegebenen Diffusionskoeffizienten ergibt um Größenordnungen zu kleine Werte für die Massenzunahme. Während der Oxidation bei 900°C läuft der erste Schritt schnell ab. Dieser Zeitbereich wird mit der Kurve für 900°C in Abb. 13 nicht erfasst. Der zeitliche Verlauf der Massenzunahme folgt jedoch in diesem Zeitbereich in Sauerstoff bis zu Zeiten von einer Stunde einem parabolischen Zeitgesetz. Als geschwindigkeitsbestimmend wird die Diffusion von Sauerstoff in das Titangitter angenommen (Kofstad u.a. 1961). Im Zeitbereich mit annähernd linearem Wachstum bildet sich eine hauptsächlich aus TiO_2 bestehende locker zusammenhängende Schichtfolge parallel zur Werkstoffoberfläche aus. Ein derartiger lamellarer Aufbau der Oxidschicht wurde bei Oxidation an Luft (Morton u. Baldwin 1952) und in reinem Sauerstoff (Jenkins 1953, Stringer 1960, Kofstad u. a. 1961) auch an Titanblechen beobachtet. Als Ursache für den lamellaren Aufbau werden die während der Oxidation entstehenden Spannungen in der Rutilschicht (Stringer 1960) oder im äußeren Bereich der Diffusionszone (Kofstad u. a. 1961) angesehen. Nach Überschreiten einer kritischen Dicke der Rutilschicht bzw. nach Überschreiten einer Sauerstoffkonzentration von ca. 25 At. % ($\text{TiO}_{0,35}$) an der Grenzfläche Legierung/Oxid sollen sich die Schichten vom Metall lösen, wobei im letzten Fall $\text{TiO}_{0,35}$ zu TiO_2 oxidiert wird. Der annähernd lineare Verlauf der Massenzunahme wird mit der Phasen-

grenzreaktion an der Phasengrenze Luft/Oxid (Davies u. Birchen-
all 1951), der Keimbildung und dem Wachstum des Oxids an der
Phasengrenze Oxid/Legierung (Kofstad u. a. 1961) oder der Diffu-
sion von Sauerstoffmolekülen durch Mikroporen zur Grenzfläche
Oxid/Legierung (Stringer 1960) als geschwindigkeitsbetimmender
Schritt begründet. Zur Klärung welche dieser Reaktionen abläuft,
sind weitere Untersuchungen notwendig. Nach Übergang in den Bereich
mit verlangsamter Massenzunahme nimmt der Anteil der kompak-
teren (Abb. 58 b) titanreicheren (Abb. 60) Schicht zu. Nach
röntgenographischen Messungen bestehen diese Schichten
bei Reaktionstemperaturen von 900 und 1000° C aus TiO und
eventuell einer dünnen Ti₂O₃-Schicht (Morton und Baldwin 1952).
Durch ihre Bildung wird die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht
vermindert (Abb. 42). Aus den Abbn. 59 a und b ist ersichtlich,
daß während der Oxidation bei 1000° C der aus TiO bestehende An-
teil der Oxidschicht mit der Zeit auch durch Aufzehrung der zu
Beginn gebildeten TiO₂ Schichten zunimmt. Die Bildung von TiO und
eventuell Ti₂O₃ bei Temperaturen ab ca. 850° C und längeren Zeiten
ist typisch für die Oxidation von Titan an Luft (Morton u. Bald-
win 1952). Bei der Oxidation von Titan in Sauerstoff wird sie
nicht (Jenkins 1953, Stringer 1960, Kofstad u. a. 1961) oder erst
ab 1200° C (Kinna u. Knorr 1956) beobachtet. Aber auch bei der
Oxidation von Titan in Sauerstoff findet z.B. nach Reaktionszeiten
von 10 - 15 Stunden bei 950° C ein Übergang vom linearen zum
parabolischen Verlauf der Massenzunahme statt. Der Grund dafür ist,
daß die Diffusion des Sauerstoffs durch eine durch Zusammensintern
verdichtete und rekristallisierte Rutilschicht verlangsamt wird.
Die Verdichtung der Rutilschicht geht jedoch von der Phasengrenze
Sauerstoff/Oxid aus (Kofstad u. a. 1961). Die Masse und der pro-
zentuale Anteil an der Gesamtmassenzunahme des in der Diffusions-
zone von Proben der Legierung TiAl6V4 gelösten Sauerstoffs
wird als Funktion von Reaktionszeit und -temperatur zusammenfas-
send in den Abbn. 90 und 91 dargestellt. Ein stationärer Wert der
Masse des gelösten Sauerstoffs wird auch nach 1000-stündiger
Reaktion bei 700, 800, 900° C und nach 70-stündiger Reaktion bei
1000° C nicht erreicht. Die Sauerstoffkonzentration an der

Grenzfläche Legierung/Oxid (Abb. 39), die aus den Härteprofilen mit Hilfe der Eichproben abgeschätzt wurde, scheint nur nach 1000 Stunden bei 900°C einen zeitlich konstanten Wert von etwa 8 Gew. % (18,7 At.%) zuzustreben. Verglichen mit den entsprechenden Sauerstoffkonzentrationen für Titan (Jenkins 1953, Hurlen 1960, Kofstad u. a. 1961) in Abb. 39 gestrichelt eingezeichnet, ist die abgeschätzte Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid von TiAl6V4 wesentlich niedriger und der Anstieg der Sauerstoffkonzentration zu längeren Zeiten verschoben. Dagegen ist die Eindringtiefe des Sauerstoffs in die Proben der Legierung TiAl6V4 besonders nach längeren Reaktionszeiten wesentlich größer als die Eindringtiefe in die Proben von Titan technischer Reinheit (Abbn. 31 u. 32). Der eventuell vorhandene Einfluß der unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen an der Grenzfläche Legierung/Oxid von Titan und TiAl6V4 auf die Gesamtmassenzunahme, wie er an Titan mit ca. 0,02 und 13,8 Gew. % Sauerstoff erhalten wurde (Simnad u. a. 1955), wird durch den Einfluß der Legierungselemente überdeckt. Der prozentuale Anteil des in der Diffusionszone gelösten Sauerstoffs an der Gesamtmassenzunahme durchläuft bei 1000°C ein Maximum von ca. 11 % nach ca. 20 Stunden und nimmt dann wieder ab. Bei 900°C liegt das Maximum bei ca. 8 % nach 50 Stunden; anschließend nimmt der Prozentsatz des gelösten Sauerstoffs auf ca. 5 % nach 1000 Stunden ab. Auf diesen Wert fällt auch bei der Oxidation von Titan der prozentuale Anteil des gelösten Sauerstoffs nach ca. 0,5 Stunden bei 950°C ab, nachdem er nach Reaktionszeiten $< 0,5$ Stunden Werte von 45 % erreicht hat (Stringer 1960).

6.2. Zur Bildung von Oberflächenrissen

In den Abschnitten 5.2.1 und 5.2.2 wurde die Bildung von Rissen in der Diffusionszone an zylindrischen Proben der Legierung TiAl6V4 genauer untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß sich auch ohne äußere mechanische Beanspruchung (vergl. 5.2.1) in der Diffusionszone nach Abkühlung an Luft von der Reaktionstemperatur Risse bildeten (Gefügebilder Abb. 18 - 26). Die Eindring-

tiefe der Risse umfaßt etwa den Bereich, in dem die Härte HV 0,025 größer als 500 bis 600 ist, d. h. nach Abb. 39 den Bereich, in dem die Konzentration an Sauerstoff größer als 0,5 bis 0,7 Gew. % ist. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 69 dargestellt, in der die Rißlänge senkrecht zur Oberfläche und die "Einhärtetiefe" (Eht 500 HV 0,025; DIN 50 190) als Funktion von Reaktionstemperatur und -zeit wiedergegeben sind. Aus der Tatsache, daß auf der Rißflanke keine Belegung mit Oxid beobachtet werden kann, ist zu schließen, daß sich die Risse erst beim Abkühlen auf Raumtemperatur bilden. Der vorwiegend radiale Verlauf zeigt an, daß als Ursache Tangentialspannungen infrage kommen, die durch den radialen Temperaturgradienten während der Abkühlung und durch den Unterschied der Ausdehnungskoeffizienten von Diffusionszone und Kern entstehen. Eine Erhöhung des Temperaturgradienten, z.B. durch Abschrecken in Wasser, erhöht deshalb die Zahl der Risse pro cm Umfang (Tab. 5). Volumenänderungen durch Phasenumwandlungen beeinflussen im untersuchten Temperaturbereich die beobachtete Rißbildung nicht. Beim schnellen Aufheizen von Legierungen mit zweiphasigem $\alpha + \beta$ -Gefüge in das β -Gebiet wäre zwar eine Rißbildung denkbar, da infolge des Temperaturgradienten die Randzone früher die $\alpha \rightarrow \beta$ Umwandlung durchlaufen und gemäß Abb. 72 kontrahieren würde. Die entstehenden Zugspannungen in der Randzone werden bei den hohen Temperaturen jedoch durch plastische Verformung und in Lösungsgehen von Sauerstoff abgebaut und überkompensiert (Abb. 71). Da die $\alpha + \beta$ Umwandlung bei einer Abkühlgeschwindigkeit von $5^\circ/\text{min}$ und auch bei Abkühlung an Luft nicht reversibel verläuft, expandiert der Kern der Proben beim Abkühlen nicht; es entstehen keine Zugspannungen in der Diffusionszone. Gemäß Abb. 76 tritt bei der Abkühlung nur eine geringfügige umwandlungsbedingte Kontraktion auf, die wahrscheinlich von der Bildung einer Überstrukturphase herrührt. Das Gefüge besteht nach Abkühlung aus übersättigtem α -Mischkristall mit Widmannstätten'schem Aussehen. Da auch die Diffusionszone, wie die Untersuchung an der für die Diffusionszone repräsentativen Legierung TiAl6V4 mit 4,5 Gew. % Sauerstoff ergab, beim Abkühlen keine mit Volumenänderung ver-

bundene Phasenumwandlungen erkennen läßt, scheiden Phasenumwandlungen bei der Abkühlung als Ursache für die Rißbildung aus. Die Rißbildung bleibt auf den Bereich der Diffusionszone beschränkt, da nur in diesem Bereich das Formänderungsvermögen nicht ausreicht, die während der Abkühlung auftretenden Spannungen plastisch abzubauen. Dies ist aufgrund der starken Abhängigkeit der Bruchdehnung vom Sauerstoffgehalt, dargestellt in Abb. 73 a u. c verständlich. Gefördert wird die Rißbildung durch Kerben, die durch bevorzugte Oxidation an Korn- und Phasengrenzen entstehen können (Abb. 47 d). Die Risse verlaufen vorwiegend transkristallin in der α -Phase und entlang der (α / β)-Phasengrenzen. Die Rißbildung durch Gasaufnahme aus Luft während mechanischer Beanspruchung bei 550° C (vergl. 5.2.2) kann in analoger Weise erklärt werden. An die Stelle der durch Temperaturgradienten oder unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Diffusionszone und Kern bedingten Spannungen treten die durch die äußeren Kräfte bewirkten Spannungen. Die Risse verlaufen deshalb senkrecht zur Beanspruchungsrichtung. Zu erwarten ist, daß sich in der Diffusionszone Risse bilden, wenn die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid und die Dehnung kritische Werte überschreiten. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 92 für die Legierung TiAl6V4 dargestellt. Im rechten Teil der Abbildung ist die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid nach Oxidation an Luft als Funktion von Reaktionstemperatur und -zeit wiedergegeben (vgl. 5.1.3.3). Das linke Teilbild mit der gleichen Ordinate zeigt den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die Bruchdehnung ϵ_s , bestimmt im Zugversuch bei Raumtemperatur und 550° C (Abbn. 72 u. 80). Die mit Symbol $\square$ gekennzeichneten und numerierten Punkte stellen Wertepaare aus der abgeschätzten (5.1.3.4) Oberflächenkonzentration C_s und der gemessenen bleibenden Dehnung ϵ_{bl} dar, bei denen im Kriech- oder Zugschwellversuch bei 500 und 550° C Oberflächenrisse beobachtet wurden. Die elastische Dehnung ($< 0,2$ %) wurde nicht berücksichtigt. Der Punkt 1 gibt die bleibende Dehnung an, bei der im Kern durch Kriechbeanspruchung bei 500° C Risse auftreten. Das Gebiet (C_s, ϵ_{bl}), in dem die Risse in der Diffusionszone bei der gegebenen Beobachtungsgenauigkeit zu erwarten sind, wird durch die

Kurve g nach rechts abgegrenzt. Sie liegt bei niedrigeren Sauerstoffkonzentrationen und geringeren Dehnungen als die Kurve für die im Zugversuch bei Raumtemperatur bestimmte Bruchdehnung δ_5 . Aus Abb. 92 kann z.B. entnommen werden, daß bei der Legierung TiAl6V4 eine Reaktion mit Luft, die zu einer Sauerstoffkonzentration von $\approx 0,6$ Gew. % an der Oberfläche der Diffusionszone führt, die Bildung von Oberflächenrissen zur Folge haben kann, wenn die plastische Dehnung ϵ_{bl} Werte von ungefähr 1 % im Kriech- oder Zugschwellversuch bei 500 und 550° C überschreitet. Eine Oberflächenkonzentration von ungefähr 0,6 Gew. % wird z.B. nach Reaktionszeiten von 4000 Stunden bei 500° C, 400 h bei 600° C oder 3 h bei 800° C erreicht. Für die Umformtechnik ist das Formänderungsvermögen bei größeren Umformgeschwindigkeiten maßgebend. Der Zugversuch bei 800° C mit Umformgeschwindigkeiten von $\approx 0,3$; 3; 30 und 300 % pro Minute (Abb. 76) zeigte, daß sich trotz der Bildung von Oberflächenrissen während der Verformung bei 800° C (Abb. 77) noch hohe plastische Dehnungen erreichen lassen, ohne daß Makrorisse entstehen. Die beobachteten Risse bleiben auch in diesem Fall auf die sich während der Haltezeit bei 800° C bildende Diffusionszone beschränkt.

6.3. Einfluß der Diffusionszone auf die mechanischen Eigenschaften

Die künstlich durch 3-stündige Reaktion mit Luft von 800° C erzeugte Diffusionszone dringt etwa 0,05 mm in die Proben der Legierung TiAl6V4 ein. Sie nimmt dementsprechend bei den Proben mit 6 mm Durchmesser einen Flächenanteil von 3,3 % und bei den Proben mit 2,2 mm Durchmesser einen Flächenanteil von 8,9 % ein. Der Sauerstoffgehalt an der Grenzfläche Diffusionszone/Oxid erreicht einen Wert von ca. 0,6 Gew. %. Wegen des relativ zum Kern niedrigen Formänderungsvermögens der Diffusionszone (Abb. 73 a) bilden sich schon bei geringer Verformung der Proben mit Diffusionszone Risse in der Diffusionszone. Unter Zugbeanspruchung bei Raumtemperatur setzt die Rißbildung spätestens nach einer Gesamtdehnung von 0,7 %, bei Beanspruchung (12 kp/mm^2) im Kriechversuch bei 550° C nach einer Gesamtdehnung von 1,4 % ein. Die Ausdehnung der Risse ist dabei kleiner als die der Diffusions-

zone. Bei wechselnder Beanspruchung im Umlaufbiegeversuch bei Raumtemperatur und bei 550°C bilden sich Oberflächenrisse in der Diffusionszone bei Dehnungsamplituden an der Oberfläche ab ca. 0,3 % ($N = 2 \cdot 10^7$ Lastwechsel). Bei 550°C führen sie jedoch nicht zum Bruch der Probe ($N = 2,6 \cdot 10^7$ Lastwechsel, $\sigma_b = 30 \text{ kp/mm}^2$). Die Oberflächenrisse in der Diffusionszone vermindern den tragenden Querschnitt und wirken im weiteren Verlauf der Beanspruchung als Kerben (Kerbtiefe $< 50 \mu\text{m}$). Der Einfluß der Risse auf die mechanischen Eigenschaften ist bei den Versuchsbedingungen gering, bei denen das Formänderungsvermögen des Kerns ausreicht, die Spannungsspitzen am Rißgrund abzubauen. Dies ist der Fall bei Beanspruchung im Zugversuch mit einer Verformungsgeschwindigkeit von ca. 3 % pro Minute über den ganzen untersuchten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 550°C (Abb. 80 und 81) und im Kriechversuch bei 550°C . Die innerhalb der Meßgenauigkeit gleichen Werte von σ_B von Proben mit und ohne Diffusionszone können damit erklärt werden, daß die Querschnittsabnahme durch die Risse in der Diffusionszone kompensiert wird durch ein Kerbfestigkeitsverhältnis größer 1, wie es bei der Legierung TiAl6V4 auch für hohe Formzahlen nach Wärmebehandlungen beobachtet wird, die zu Zugfestigkeiten $\sigma_B \approx 100 \text{ kp/mm}^2$ führen (Sachs u. a. 1960). Unter Versuchsbedingungen mit vermindertem Formänderungsvermögen des Kerns, d.h. bei niedrigen Temperaturen, hoher Verformungsgeschwindigkeit und dreiaxsigem Spannungszustand werden für die Proben mit Diffusionszone die Werte der mechanischen Eigenschaften vermindert, so bei gekerbten Proben im Zug- und Schlagzugversuch (Tab. 6) und im Kerbschlagbiegeversuch bei -198°C (Abb. 82). Unter wechselnder Beanspruchung wird durch die Diffusionszone die Zeit- und Dauerfestigkeit ($N \approx 2 \cdot 10^7$) bei Raumtemperatur um ca. 40 % (Abb. 83 u. 84 b) und bei 550°C um weniger als 25 % (Abb. 83) gegenüber Proben ohne Diffusionszone vermindert. Auch die bei anderen Temperaturen entstehenden Diffusionszonen vermindern die Dauerfestigkeit. Beispiele dafür sind die Abnahme der Zeitfestigkeit sowohl durch bei Langzeitbeanspruchung ($2000 \text{ h}/12 \text{ kp/mm}^2$) im Kriechversuch bei 550°C gebildete Diffusionszonen (Abb. 84 a) als auch durch bei kurzzeitigen Wärmebehandlungen ($8 \text{ h}/700^{\circ}\text{C}$, $3 \text{ h}/800^{\circ}\text{C}$, $0,5 \text{ h}/900^{\circ}\text{C}$ und

0,25 h/1000^o C) entstandenen Diffusionszonen (Abb. 85). Der Grund für die Abnahme der Zeit- und Dauerfestigkeit ist die Rißbildung in der Diffusionszone, die bei einer Amplitude der Gesamtdehnung von ca. 0,3 % beginnt, während Proben ohne Diffusionszone Amplituden von ca. 0,5 % ertragen. Da für das Verhältnis $\sigma_{bw}(\text{mit Kerbe})/\sigma_{bw}(\text{ohne Kerbe})$ Werte > 1 erhalten werden, nimmt die Dauerfestigkeit ab.

Die Anwendbarkeit der Legierung TiAl6V4 als Konstruktionswerkstoff bei Temperaturen über 450^o C wird durch die Zeitstandsfestigkeit begrenzt (Zwicker 1959, Breme 1971). Ein erhöhter Sauerstoffgehalt wirkt sich zwar günstig auf die Zeitstandsfestigkeit bei 500^o C (Abb. 73) und 550^o C (Abb. 78) aus, muß jedoch mit einem stark verminderten Formänderungsvermögen, besonders bei Temperaturen unter 300 - 400^o C (Abb. 73 b) erkauft werden. Bildet sich durch Reaktion mit Luft eine Schichtfolge Kern/Diffusionszone/Oxid, können schon beim Abkühlen an Luft Risse entstehen. Die Zeitstandsfestigkeit wird wegen der kleinen Flächenanteile höchstens geringfügig erhöht, die Wechselfestigkeit und die Kaltumformbarkeit dagegen stark vermindert. Die bei den Bearbeitungsprozessen Umformen, Wärmebehandeln und Schweißen entstehenden Diffusionszonen müssen deshalb entfernt oder ihre Bildung verhindert werden. Der Werkstoffverlust durch die Ausbildung der Diffusionszone (Abb. 32) und der Werkstoffverbrauch durch Oxidbildung (σ_{Leg} in Abbn. 35 - 38) muß deshalb durch entsprechend vergrößerte Abmessungen berücksichtigt werden.

7. Zusammenfassung

Im untersuchten Temperatur- und Zeitbereich von 600°C (140 - 1080 h), 700°C (2 - 1080 h), 800°C (0,5 - 1080 h), 900°C (0,5 - 213 h, (1000 h bei TiAl6V4)) und 1000°C (0,5 - 70 h) nimmt die Massenzunahme an Luft von Atmosphärendruck der vanadinfreien Werkstoffe Titan technischer Reinheit, TiAl5Sn2,5 und TiAl7Mo4 bei den Reaktionstemperaturen 600 - 900°C mit dem Aluminiumgehalt ab. Der Einfluß des Aluminiumgehaltes ist um so größer, je höher die Temperatur und je länger die Oxidationszeit ist. Nach 1000-stündiger Oxidation bei 800°C beträgt z.B. die Massenzunahme bei Titan $54,5\text{ mg/cm}^2$, bei TiAl5Sn2,5 $24,5\text{ mg/cm}^2$ und bei TiAl7Mo4 $8,4\text{ mg/cm}^2$. Als Grund dafür kann die durch Mikroröntgenfluoreszenzanalyse meßbare Anreicherung von Aluminium, wahrscheinlich als $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ an der Grenzfläche Oxid/Luft angeführt werden. Die Massenzunahme der Legierung TiAl6V4 gleicht nach langen Zeiten der von Titan technischer Reinheit. Die Legierung mit dem höchsten Vanadiningehalt, TiAl6V6Sn2, zeigt bei 700 und 800°C , nicht dagegen bei 600 und 900°C , eine im Vergleich zu den anderen Legierungen wesentlich höhere Massenzunahme, die mit einer Auffächerung der Proben nach ca. 360 h bei 700°C und ca. 213 h bei 800°C verbunden ist. Diese Art der Oxidation wird üblicherweise mit "katastrophaler Oxidation" bezeichnet. Sie konnte auf die Bildung eines flüssigen Vanadinoxids, sehr wahrscheinlich V_2O_5 (Schmelzpunkt 674°C), zurückgeführt werden. Infolge des hohen Molvolumens von V_2O_5 relativ zu TiO_2 entstehen Risse in der Oxidschicht, durch die die schützende Wirkung des Oxids örtlich vermindert wird. Es bildet sich eine unregelmäßig geformte Reaktionsfront Oxid/Legierung aus, die zum weiteren Aufbrechen der Oxidschicht und schließlich zur Auffächerung der Probe führt. Bei 900°C wird, wie die qualitative chemische Analyse mit Hilfe der Mikroröntgenfluoreszenz ergab, Vanadin im Titanoxid gelöst und daher die Bildung des bei dieser Temperatur an Luft instabilen V_2O_5 nicht beobachtet. Die Oxide sind bei Oxidationstemperaturen ab 700°C aus einer äußeren Schicht bestehend aus säulenförmigen Kristalliten mit bevorzugter Wachstumsrichtung parallel zur Säulenachse und einer aus mehreren feinkristallineren, z.T. durch Hohlräume getrennten

inneren Schicht aufgebaut. Der lamellare Aufbau der inneren Schicht ist bei Titan technischer Reinheit nach Oxidation bei 800, 900 und 1000° C am ausgeprägtesten. Während des Wachstums dieser lamellaren Schicht folgt die Massenzunahme annähernd einem linearen Zeitgesetz. Nach längeren Oxidationszeiten von Titan technischer Reinheit bei 900 und 1000° C bildet sich anschließend an die Grenzfläche Legierung/Oxid eine kompaktere, metallisch glänzende, im Vergleich zu TiO_2 titanreichere Schicht aus, deren Dicke auf Kosten der lamellaren Schicht zunimmt. Damit verbunden ist der Übergang zu verlangsamer Oxidation. Die Oxidationskinetik ändert sich mit der Temperatur und der Zeit. Die Zeitabhängigkeit reicht von linear bis parabolisch. Bei 600° C und Zeiten >140 h scheinen alle Legierungen nach einem kubischen Zeitgesetz zu oxidieren.

Der zeitliche Verlauf der Gesamtmassenzunahme und das Wachstum der Oxidschicht sind in etwa gleich. Wie eine Abschätzung für die Legierung TiAl6V4 ergab, beträgt der nach Zeiten > 1 h in der Diffusionszone gelöste Anteil des Sauerstoffs bei dieser Legierung bei 900° C maximal ca. 8 % und bei 1000° C maximal ca. 12 %. Die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid erreicht maximal Werte von 8 Gew. % nach 1000 h bei 900° C. Ab Sauerstoffkonzentrationen von ca. 3 Gew. % wird in der Diffusionszone der Legierung TiAl6V4 angrenzend an die Grenzfläche Legierung/Oxid eine Al-reiche, aus feinen Platten mit einer Dicke <1 µm bestehende Phase beobachtet, bei der es sich wahrscheinlich um α_2 (Ti_3Al bei binären Ti-Al-Legierungen) handelt. Wegen der schwierigen Analysebedingungen kann jedoch auch eine innere Oxidation unter Bildung eines Al-reichen Oxids nicht ausgeschlossen werden.

Die Untersuchungen zur Bildung von Oberflächenrissen in der Diffusionszone der Legierung TiAl6V4 haben ergeben, daß die Rißbildung einsetzt, wenn von der Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid und von der Beanspruchungsart abhängige kritische Werte der Dehnung überschritten werden. Eine untergeordnete Rolle spielt dabei bei welcher Reaktionstemperatur eine bestimmte Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid eingestellt wird. Die kritischen Werte der Dehnung können durch

äußere mechanische Beanspruchung und beim Abkühlen von Reaktions- temperatur hauptsächlich durch Temperaturgradienten und nur zum geringeren Teil durch den größeren Ausdehnungskoeffizienten der Diffusionszone relativ zum Kern bewirkt werden. Für beide Arten der Entstehung wird für die Legierung TiAl6V4 eine Abgrenzung der kritischen Bereiche angegeben. So entstehen z. B. bei langsamer Abkühlung einer Probe ($\varnothing = 14 \text{ mm} = \text{Höhe}$) mit Diffusionszone ($1 \text{ h}/900^\circ \text{ C}$ an Luft) im Ofen nur ungefähr ein Riß pro cm Umfang, dagegen beim Abschrecken in Wasser 86 Risse pro cm Umfang.

Bei mechanischer Beanspruchung im Kriech- oder Zugschwellversuch bei 500 oder 550° C können Dehnungen, die etwa $1,2\%$ überschreiten, zur Bildung von Oberflächenrissen führen, wenn die Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid ca. $0,6 \text{ Gew.}\%$ beträgt. Dieser Wert wird z. B. nach Reaktionszeiten an Luft von 4000 h bei 500° C , 400 h bei 600° C oder 3 h bei 800° C erreicht. Der Einfluß einer künstlich durch 3-stündige Glühung an Luft von 800° C erzeugten Diffusionszone mit Flächenanteilen $< 5\%$ auf die mechanischen Eigenschaften ist bei den Beanspruchungsarten gering, bei denen das Formänderungsvermögen des Kerns ausreicht, die Spannungsspitzen am Rißgrund abzubauen. Dies ist der Fall im Zugversuch bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 550° C bei einer Verformungsgeschwindigkeit von ca. 3% pro Minute, im Schlagversuch an ungekerbten Proben und im Kriechversuch bei 550° C . Unter einer Beanspruchung mit herabgesetztem Formänderungsvermögen des Kerns werden im Vergleich zu Proben ohne Diffusionszone, aber gleicher Wärmebehandlung, schlechtere mechanische Eigenschaften erhalten. Im Kerbschlagbiegeversuch (ISO-Spitzkerbe) bei -198° C wird die Kerbschlagzähigkeit von $1,5$ auf $1,3 \text{ kpm/cm}^2$, im Schlagzugversuch an gekerbten Proben ($\alpha_K = 4,4$) von $6,6$ auf $5,9 \text{ kpm/cm}^2$ vermindert. Die Zugfestigkeit σ_{BK} gekerbter Proben nimmt von $164,9$ auf $142,3 \text{ kp/mm}^2$ und die Kerböffnung von 1640 auf $1480 \text{ }\mu\text{m}$ ab. Die Biege- wechselfestigkeit (Umlaufbiegeversuch) wird durch die Diffusionszone bei Raumtemperatur von ca. ± 50 auf ca. $\pm 32 \text{ kp/cm}^2$ und bei 550° C von ca. $\pm 40 \text{ kp/mm}^2$ auf ca. 30 kp/mm^2 vermindert. Die Lastspielzahl N bis zum Bruch ($\sigma_a = \pm 40 \text{ kp/mm}^2$) nimmt durch Diffusionszonen, die durch 2000-stündige Beanspruchung im Kriechversuch oder durch typische Wärmebehandlungen an Luft (z. B. $0,5 \text{ h}/900^\circ \text{ C}$) entstehen von $N > 10^7$ auf $N < 10^5$ ab.

8. Literatur-, Tabellen- und Abbildungsverzeichnis

8.1. Literaturverzeichnis

- Agne 1969 Agne, H.: Die statische und dynamische Festigkeit der Titanlegierungen TiAl6V4 und TiSn11Mo4Al2,25SiO,2 unter Berücksichtigung der beim Glühen an Luft entstehenden Diffusionsschicht. Dissertation, Universität Stuttgart(TH), 1969
- Bai u. a. 1970 Bai, A. S.; Lainer, D. J.; Slesareba, E. N.; Zuipin, M. J.: Oxidation des Titans und seiner Legierungen (in Russisch), Moskau 1970
- Becker u. Zwicker 1976 Becker, H. W.; Zwicker, U.: Gase in Titan, in Gebhardt, E.; Fromm, E. (Herausgeber): Gase in Metallen. Springer Verlag Berlin 1976
- Boley u. Weiner 1967 Boley, B. A.; Weiner, J. H.: Theorie of thermal stresses. John Wiley & Sons, Inc. 1967, S. 549 ff
- Breme 1971 Breme, H. J.: Einfluß der Umform- und Wärmebehandlungsbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften und das Kriechverhalten der Legierung TiAl6V4. Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1971, Metall 27(1973) S. 127 - 133
- Bumps u. a. 1953 Bumps, E. S.; Kessler, H. D.; Hansen, M.: The Titanium-Oxygen System. Trans. ASM 45 (1953), S. 1008 - 1025
- Castro u. Séraphim 1959 Castro, R.; Séraphim, L.: Beitrag zur Metallographie und Struktur der Legierung TiAl6V4. Rev. Met. 58 (1966), S. 1025 - 1055
- Claisse u. Koenig 1956 Claisse, F.; Koenig, H. P.: Thermal and forced diffusion of Oxygen in α -Titanium. Acta Met. 4 (1956) S. 650
- Contimet 1967 Contimet Firmenkatalog K11: Eigenschaften von Ti und Ti-Legierungen, zitiert mit Abb. in Zwicker 1974 S. 307
- Davidovich u. Dorin 1963 Davidovich, N. M.; Dorin, V. A.: Electrical Studies of TiO_{2-x} Diffusion Layers on Titanium. Fiz. metal metalloved 16 (1963) S. 273 - 277
- Davies u. Birchenall 1951 Davies, M. H.; Birchenall, C. E.: The Oxidation of Titanium. J. Met. 3 (1951) S. 877
- Douglass u. v. Landuyt 1966 Douglass, D. L.; van Landuyt, J.: The Structure and Morphology of Oxide Films during the initial stages of Titanium Oxidation. Acta Met. 14 (1966) S. 491 - 503
- Elliot 1965 Elliot, R. P.: Constitution of binary alloys First supplement. McGraw-Hill Book Comp. New York 1965

- Goretzki 1968 Goretzki, H.: Neutronenuntersuchungen an binären und ternären Phasen der Systeme Ti-C-H, Zr-C-H, Ti-N-H, Zr-N-H, Ti-O-H, Zr-O-H. Bundesministerium für wiss. Forschung, Bericht FBK 68 - 62 (Dez. 1968)
- Gulbransen u. Andrew 1949 Gulbransen, E. A.; Andrew, K. F.: Kinetics of the Reactions of Titanium with O_2 , N_2 , H_2 . Trans. AIME 185 (1949), S. 741 - 748
- Hansen und Anderko 1958 Hansen, M.; Anderko, K.: Constitution of binary alloys. McGraw-Hill Book Comp. New York 1958
- Haas 1950 Haas, G.: Preparation, structure and applications of thin films of Silicon monoxide and Titanium - dioxide. J. Amer. Ceram. Soc. 33 (1950) S. 353 - 360
- Hauße 1956 Hauße, K.: Oxidation von Metallen und Metallegierungen. Reine u. angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen Bd. 15, Springer Verlag Berlin 1956
- Haul und Dümbgen 1965 Haul, R.; Dümbgen, G.: Phys. Chem. Solids 26 (1965) S.1 (zitiert in Kofstad 1966, S.100)
- Hirabayashi u. a. 1973 Hirabayashi, M.; Yamaguchi, S.; Asano, H.; Hiraga, K.: Order - Disorder Transformations of interstitial Solutes in transition metals of IV and V Groups. Proceedings of the International Symposium on Order - Disorder Transformations in Alloys, 3.-6. Sept. 1973, Tübingen Springer Verlag Berlin 1974
- Hocheid u. a. 1970 Hocheid, B.; Quemper, F.; Beauvais, C.; Roux, R.; Rapin, M.: Contribution à l' étude des transformations de l' alliage de titane T-A6V en conditions isothermes Mem. Sci. Rev. Mét. 67 (1970) S. 583 - 590
- Hocheid u. a. 1971 Hocheid, B.; Quemper, F.; Beauvais, C.; Roux, R., Rapin, M.: Transformation de l' alliage de titane $Ti_{16}V_6E_2$ en conditions isothermes. Mem. Sci. Rev. Mét. 68 (1971) S. 801 - 808
- Holmberg 1963 Holmberg, B.: Disorder and order in solid-solutions of Oxygen in α -Titanium. Acta Chemica Scandinavica 16 (1962) S. 1241 - 125
- Huggins 1926 Huggins, H.: Phys. Rev. 27 (1926) 638
- Hurlen 1960 Hurlen, T.: Oxidation of Titanium, J. Inst. Metals 89 (1960/61) S. 128 - 136
- Ignatov u. a. 1972 Ignatov, D. V.; Model, M. S.; Sokyriansky, L. F.; Shinyayev, A. Ya.: Parameters of Oxygen Diffusion in Alpha- und Beta-Forms of Titanium, in Jaffee, R.I.; Barthe, H., M.: Titanium Science and Technology Proceedings of the second International Conference 2. - 5.5. 1972, Plenum New York 1973 Bd. 4 S. 2635 - 2644
- Jaffee u. a. 1950 Jaffee, R.I.; Odgen, H. R.; Maykuth, D. I.: Alloys of Ti with Carbon, Oxygen and Nitrogen. Trans. AIME 188 (1950) S. 1261 - 1266
- Jenkins 1953 Jenkins, A. E.: The Oxidation of Titanium at High Temperatures in an Atmosphere of Pure Oxygen. J. Inst. Met. 82 (1952/54) S. 213 - 221

- Jostons u. McDougall 1968 Jostons, A.; McDougall, P.: Phase Relationship in Ti-O alloys, in Jaffee, R. J.; Promisel (Ed.): The Science, Technology and Application of Titanium Proceedings of the first international Conference London 21. - 24.5. 1968, Pergamon Oxford 1970
- Kinna u. Knorr 1956 Kinna, W.; Knorr, W.: Über die Oxidation von Titan Z. Metallkunde 47 (1956) S. 594 - 598
- Kofstad 1966 Kofstad, P.: High - Temperature Oxidation of Metals John Wiley & Sons, INC. New York 1966, S. 169 - 178
- Kofstad u. a. 1961 Kofstad, P.; Anderson, P. B.; Krudtaa, O. J.: Oxidation of Titanium in the Temperature Range 800 - 1200° C. J. Less-Common Metals 3 (1961) S. 89 - 97
- Komarek u. Silver 1962 Komarek, K. L.; Silver, M.: Proceedings IAEA Symposium, Thermodynamics of Nuclear Material Wien 1962
- Kornilov u. Glazova 1963 Kornilov, I. I.; Glazova, V. V.: Proc. Akad. Sci. USSR, Chem. Sect. 150 (1963) S. 1
- Kornilov u. Volkava 1968 Kornilov, I. I.; Volkava, M. A.: Phase diagram of the ternary system Ti-Al-V (up to 45 % Al) Titanium Alloys for New Technology Nauka Press 1968, Abb. in Zwicker 1974 S. 583
- Kornilov u. a. 1970 Kornilov, I. I.; Vavilova, V. V.; Fykin, L. E.; Ozerov, R. P.; Soloviev, S. P.; Smirnov, V. P.: Neutron diffraction investigation of ordered structures in the Ti-O System. Met. Trans AIME 1 (1970) S. 2569 - 2571
- Korobkov u. Osipov 1969 Korobkov, I. I.; Osipov, V. V.: Plasticity of the Phases in the System Titanium - Oxygen in the Range 20 - 1000° C. Fiz. metal. metalloved 27 (1969) S. 935 - 939
- Kubaschewski u. Dench 1953 Kubaschewski, O.; Dench, W. A.: The Free - Energy Diagram of the System Titanium - Oxygen. J. Inst. Met. 82 (1953/54) S. 87 - 91
- Kubaschewski u. Hopkins 1962 Kubaschewski, O.; Hopkins, B. E.: Oxidation of Metals and Alloys, 2. Auflage Butterworths Verlag London 1962, S. 213 - 215
- Kubaschewski u. a. 1970 Kubaschewski, O.; Cibula, A.; Moore, D. C.: Gases and Metals. ILFFE Books LTD London 1970
- Lang u. a. 1952 Lang, S. M.; Fillmore, C. L.; Maxwell, L. H.: J. Research Natl. Bur. Standards, 48 (4) 301 (1952); RP 2316 in Levin u. a. Phase Diagrams for Ceramics. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio 1964
- Le Maitre 1970 Le Maitre, F.: Etude des transformations en refroidissement continu de l' alliage de Titane T-A6V Mem. Sci. Rev. Mét. 67 (1970), S. 565 - 574
- Leslie u. Fontana 1949 Leslie, W. C.; Fontana, M. G.: Trans. ASM 41 (1949) S. 1213
- Lim u. a. 1976 Lim, I. Y.; Mc Mahon C. S. jr.; Pope, D. P.; Williams, I. C.: The effect of oxygen on the structure and mechanical behavior of aged Ti-8 Wt. Pct. Al. Metallurgical Transactions 7A (1976) 139-144

- Majdic u.
Ziegler 1973 Majdic, M.; Ziegler, G.: Phasenumwandlungen in der Titanlegierung TiAl6V4. Deutsche Luft- u. Raumfahrt, Forschungsbericht (1973) 73 - 38
- Markali 1957 Markali, J.: Research 10 (1957)
- Maynor u.a.
1955 Maynor, H. W.; Barrett, B. R.; Swift, R. E.: Scaling of Ti and Ti-alloys, WADC Techn. Rep. (1955) 34 - 190
- Mindel u.
Pollack 1969 Mindel, M. J.; Pollack, S. R.: The room temperature oxidation of Ti thin films. Acta Met. 17 (1969) 1441 - 1448
- Morton u.
Baldwin 1952 Morton, P. H.; Baldwin, W. M.: The scaling of Titanium in Air. Trans. ASM 44 (1952) S. 1004 - 1029
- Odgen u. a.
1953 Odgen, H. R.; Maykuth, D. J.; Finlay, W. L.; Jaffee, R. I.: Mechanical Properties of high purity Ti-Al-alloys. Trans. AIME 197 (1953) S. 267 - 272
- Odgen u.
Jaffee 1955 Odgen, H. R.; Jaffee, R. I.: The effects of Carbon, Oxygen and Nitrogen on the mechanical properties of Ti and Ti-alloys. Batelle Memorial Institut (1955) Titanium Metallurgical Laboratory Report Nr. 20
- Odgen u. a.
1961 Odgen, H. R.; Douglass, R. W.; Holdgen, F. C.; Jaffee, R. J.: The notch sensitivity of TiAl5Sn2,5; TiAl6V4 and TiCr2Fe"MO2 Ti-alloys. Trans AIME 221 (1961) 1235 - 1240
- Padurow 1956 Padurow, N. N.: Naturwissenschaften 43 (1956) S. 396 in Levin u. a. Phase Diagrams for Ceramics. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio 1964
- Palty u. a.
1954 Palty, A. E.; Margolin, H.; Nielson: Titanium - Nitrogen and Titanium - Boron Systems Trans ASM 46 (1954) S. 312 - 328.
- Pratt u. a.
1954 Pratt, I. N.; Bratine, W. I.; Chalmers, B.: Internal friction in Ti and Ti-Oxygen alloys Acta Met 2 (1954) S. 203 - 208.
- Roe u. a.
1960 Roe, W. P.; Palmer, H. R.; Opie W. R.: Diffusion of Oxygen in alpha- and beta-Ti. Trans ASM 52 (1960) S. 191 - 199.
- Rosa 1970 Rosa, C. J.: Oxygen diffusion in α - and β -Ti (932 - 1142°C) Met Trans 1 (1970), S. 2517 - 2522.
- Ruchel 1971 Ruchel, P.: Streckgrenzeneffekte bei Titan technischer Reinheit. Dissertation Techn. Fak. Universität Erlangen-Nürnberg, 1971.
- Rüdinger u.
Weigand 1973 Rüdinger, R.; Weigand, H. H.: Zum Zunderverhalten technischer Titanlegierungen. Metall 27 (1973) S. 241 - 245.
- Samsonov 1973 Samsonov G. V.: The Oxide Handbook. IFI/Plenum New York 1973

- Schoening u. Witt 1963 Schoening, F. R.; Witt, L.: X - Ray Measurement of the static Lattice Distortion in Solid Solutions of Oxygen in Titanium. *Advances X-Ray Analysis* 6 (1963) S. 136 - 141.
- Seagle u. a. 1968 Seagle, S. R.; Seeley, R. R.; Hall, G. S.: The influence of composition and heat treatment on the aqueous-stress corrosion of Titanium. *ASTM STP* 432 (1968) S. 170 - 188.
- Shamblen 1971 Shamblen, C. E.: Embrittlement of Ti-alloys by long time high temperature exposure. *Met. Trans* 2 (1971) S. 274 - 280.
- Shen 1967 Shen, H.: Effect of Vacuum Environment on the Behavior of Materials. *Martin Marietta Corp.*, MCR-67-423 (1967) zitiert mit Abbg. in Munz, D.; Schwalbe, K.; Mayr, P.: *Dauerschwingverhalten metallischer Werkstoffe*. Vieweg + Sohn Verlag. Braunschweig 1971, S. 30.
- Shokharov u. Luschkin 1952 Shokharov V. I.; Luschkin, G. P.: *Berichte. Akad. Wiss. UdSSR* 83 (1952) 837 zitiert in Hauffe 1956, S. 192.
- Sinnad u. a. 1955 Sinnad, M.; Spilners, A.; Katz, D.: The oxidation of Oxygen-saturated Ti. *J. Met.* 7 (1955) S. 645 - 646.
- Sokiryanskij u. a. 1969 Sokiryanskij, L. F.; Ignatov, D. V.; Shinyayer, A. Ya.: Influence of polymorphic transformation on O diffusion in Ti. *Fiz metal. metalloved* 28 (1969) S. 287 - 291.
- Sokiryanskij u. a. 1966 Sokiryanskij, L. F.; Ignatov, D. V.; Shinyayer, A. Ya.: Parameters of the diffusion of O in β -Ti, in Ti-alloys in modern technology. N. P. Suzkin u. a. *Moskau* 1966 *NASA T. F.* 596 (1970).
- Stringer 1960 Stringer, I.: The effect of pressure on the second stage parabolic rate in the oxidation of titanium. *Acta Met.* 8 (1960) S. 810 - 811.
- Stringer 1960/a Stringer, I.: The Oxidation of Titanium in Oxygen at High Temperatures. *Acta Met.* 8 (1960) S. 758 - 766.
- Stringer 1964 Stringer, I.: Some observations on the Kinetics of Oxidation of Titanium at High Temperatures. *J. Less. Common Met.* 6 (1964) S. 207 - 213.
- Suiter 1954 Suiter, I. W.: Tensile Properties of some α -Ti-alloys up to 600 C. *J. Inst. Metals* 83 (1954/55) S. 460 - 464.
- Tannhauser 1963 Tannhauser, D. S.: *Solid State Commun.* 1 (1963) S. 223 zitiert in Kofstad: *High Temperature Oxidation of Metals*. John Wiley & Sons, INC. New York 1966
- Thomassen u. a. 1954 Thomassen, L.; Sinnott, M. J.; Demmler, A. W.: The influence of surface treatment on the fatigue properties of Ti-alloys. *WADC TR* 53 - 437 part I u. II 1954
- Tikkomirov u. Dyachkov 1967 Tikkomirov, V. J.; Dyachkov, V. J.: Kinetics of the Oxidation of Ti at high temperatures. *Zh. Dokl. Khim.* 40 (1967) S. 93 - 96

- Wasilewski u. Kehl 1954 Wasilewski, R. J.; Kehl, G. L.: Diffusion of Oxygen and Nitrogen in Titanium. J. Inst. Metals 83 (1954/55) S. 94 - 104
- Weigand 1963 Weigand, H. H.: Zur Umwandlung von α + β -Titan-Legierungen mit Al. Z. Metallkunde 54 (1963) S. 43 - 49
- Weissmann u. Shrier 1968 Weissmann, S.; Shrier, A.: Strain distribution in oxidised α -Ti crystals. J. Metals 20 (1968) S. 106
- Wiegand u. Illgner 1959 Wiegand, H.; Illgner, K. H.: Festigkeitseigenschaften von Titanlegierungen nach Glühbehandlungen in verschiedenen Gasen. Metalloberfläche 13 (1959) S. 234 - 237
- Williams 1972 Williams, J. C.: Kinetics and phase transformations in Ti-alloys: A Review. Proceedings of the Second International Conference. Titanium Science and Technology 2.-5.5.1972 Plenum Press New York 1973 Vol.3 S. 1433-1494
- Wood a. u. 1972 Wood, R. A.; Boyd, J. D.; Jaffee F. J.: The effects of alloy composition on the saltwater stress-corrosion susceptibility of Ti-Al-base-alloys in Jaffee, R. J.; Promisel, N. E.: The Science, Technology, and Application of Titanium. Proceedings of the Second International Conference 2. - 5. 5. 1972 Plenum Press New York 1973, Vol. 4 S. 2639 - 2655
- Yahia 1963 Yahia, J.: Phys. Rev. 130 (1963) S. 1711 zitiert in Kofstad : High Temperature Oxidation of Metals. John Wiley & Sons, INC. New York 1966
- Zwicker 1956 Zwicker, U.: Die Systeme Titan-Aluminium-Chrom und Titan-Aluminium-Vanadium und die technischen Titanlegierungen mit 5 % Cr und 3 % Al sowie mit 6 % Al und 4 % V. Z. Metallkunde 46 (1956) S. 535 - 548
- Zwicker 1959 Zwicker, U.: Beitrag zur Entwicklung warmfester Titanlegierungen. J. Less-Common Metals 1 (1959) S. 165 - 184
- Zwicker 1959/a Zwicker, U.: Verhalten der Legierungen TiAl6V4 und TiAl4V4 in der Wärme. Metall 13 (1959) S. 830 - 837
- Zwicker 1968 Zwicker, U.: Untersuchungen an Titanlegierungen zur Sprödbruchbildung durch Oxidation bei erhöhter Temperatur. Metall 22 (1968) S. 681 - 683
- Zwicker 1968/a Zwicker, U.: Untersuchung der Einwirkung einer Reaktionsdiffusion und Versprödung auf die Rißbildung von Titanlegierungen bei erhöhter Temperatur. Werkstoffe und Korrosion 19 (1968) S. 905 - 909
- Zwicker u.a. 1972 Zwicker, U. u. a.: Einfluß von Meersalz auf die Spannungsrißkorrosion von Titanlegierungen. Abschlußbericht des FhG-Forschungsvorhabens T 02420/92420/91422 Inst. f. Werkstoffwissensch. II Univers. Erlangen-Nürnberg 1972
- Zwicker 1974 Zwicker, U.: Titan und Titanlegierungen. Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen Bd. 21 Springer Verlag Berlin 1974
- Zwicker 1974/a Zwicker, U.: Wasserstoffversprödung von Titan und Titanlegierungen. Z.f.Werkstofftechnik 5 (1974) S. 233 - 241

8. 2. Verzeichnis der Tabellen

- Tab. 1 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Gewichtsprozenten (Gew. %)
- Tab. 2 Thermomechanische Vorbehandlungen A - D der Legierung TiAl6V4 vor der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften
- Tab. 3 Verwendete Werkstoffprüfmaschinen
- Tab. 4 Gitterkonstanten einer durch 2-stündige Reaktion mit Luft von 1000° C auf TiAl6V4 entstandenen Oxidschicht. Experimentell bestimmt durch Röntgenbeugung am pulverisierten Oxid, Elektronenbeugung an den Grenzflächen Oxid/Legierung und Oxid/Luft. Literaturwerte der Gitterkonstanten von TiO_2 (Rutil), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$, Ti_2O_3 und TiO
- Tab. 5 Zahl der radial verlaufenden Risse pro cm Umfang in der Diffusionszone zylindrischer Proben der Legierung TiAl6V4 ($\varnothing$ 4; 10; 14 mm) nach verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten
- Tab. 6 Ergebnisse des Zug- und Schlagzugversuches an gekerbten und ungekerbten Proben der Legierung TiAl6V4 mit und ohne Diffusionszone (Probenform Nr. 1 u. 2 in Abb. 9, Vorbehandlung B in Tab. 2)
- Tab. 7 Einige Eigenschaften der wichtigsten Oxide der Elemente Ti, Al, V, Sn und Mo (Kubaschewski u. Hopkins 1962, Samsonov 1973)

8. 3. Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 1 Zustandsschaubild Ti-O mit Isobaren (zusammengestellt in Becker u. Zwicker 1976 nach Hansen u. Anderko 1958, Elliot 1965, Kubaschewski und Dench 1953, Jostons und McDougall 1968; Isobaren nach Komarek u. Silver 1962)
- Abb. 2 Zustandsschaubild Ti-N mit Isobaren (zusammengestellt in Becker u. Zwicker 1976 nach Hansen u. Anderko 1958, Palty u. a. 1954, Isobaren berechnet nach Kubaschewski u. a. 1967)
- Abb. 3 Relative Änderung des Volumens $\frac{dV}{V}$, der Dichte $\frac{d\rho}{\rho}$ und der Länge $\frac{dl}{l}$ (Isotropie vorausgesetzt) als Funktion der Sauerstoffkonzentration
- Abb. 4 Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in α - und β -Titan (1 Rosa 1970, 2 Tikkomirov u. Dyachkov 1967, 3, 4 Sokiryanskij u. a. 1966 u. 1969, 5 Roe 1960, 6 Pratt u. a. 1954, 7 Ignatov 1972, 8 Wasilewski u. Kehl 1954/55, 9 Claisse u. Koenig 1956)
- Abb. 5 Abhängigkeit der Zugfestigkeit und Bruchdehnung von der Temperatur für Titan mit 0,01 Gew. % und 0,68 Gew. % Sauerstoff bei einer Verformungsgeschwindigkeit von 1,5 %/min (Suiter 1954)
- Abb. 6 Gefüge der für die Oxidationsversuche verwendeten Legierungen (Legierungen 1, 2, 3, 8 und 9 in Tab. 1)
- Abb. 7 Gefüge von TiAl6V4 im Anlieferungszustand und nach thermo-mechanischer Vorbehandlung A (Tab. 2)
- Abb. 8 Eichkurve für die Bestimmung der Al-Konzentration in Ti-Al-Legierungen mit Hilfe der Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (Beschleunigungsspannungen 10;15 und 25 kV)

- Abb. 9 Verwendete Probenformen
 1, 2, 3 Zug- und Zugschlagversuch
 4 Kriechversuch
 5 Zugschwellversuch (6Mp-Pulser)
 6 Umlaufbiegeversuch
 7 Zug-Druck-Wechselversuch 0,3 Mp-Pulser
 8 Kerbschlagbiegeversuch
 (ISO - Spitzkerbe DIN 50115)
- Abb. 10 a - f Aussehen nach Oxidation an Luft
 ✓ a) 1000 h/600° C; b) 360 h/700° C; c) 214 h/800° C
 d) 213 h/900° C; e) 0,5 h/1100° C; f) 360 h, 450 h und
 1000 h/700° C (TiAl6V6Sn2)
- Abb. 11 Oxidoberfläche von TiAl6V6Sn2 nach 360 Stunden bei
 700° C an Luft
- Abb. 12 Massenzunahme von Titan technischer Reinheit als
 Funktion von Zeit und Temperatur
- Abb. 13 Massenzunahme von TiAl5Sn2,5 als Funktion von Zeit
 und Temperatur
- Abb. 14 Massenzunahme von TiAl6V4 als Funktion von Zeit und
 Temperatur
- Abb. 15 Massenzunahme von TiAl6V6Sn2 als Funktion von Zeit
 und Temperatur
- Abb. 16 Massenzunahme von TiAl7Mo4 als Funktion von Zeit
 und Temperatur
- Abb. 17 Temperaturabhängigkeit von m (s.S.17) für kurze (gestrichelt) und längere (durchgezogen) Reaktionszeiten mit Luft
- Abb. 18 Gefüge der Diffusionszone nach 0,5-stündiger Oxidation bei 800° C
- Abb. 19 Gefüge der Diffusionszone nach 0,5-stündiger Oxidation bei 900° C
- Abb. 20 Gefüge der Diffusionszone nach 0,5-stündiger Oxidation bei 1000° C

- Abb. 21 Gefüge der Diffusionszone nach 0,5-stündiger Oxidation bei 1100°C
- Abb. 22 Gefüge der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation bei 600°C an Luft (140 h; 1000 h)
- Abb. 23 Gefüge der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation bei 700°C an Luft (2 h; 16,5 h; 360 h; 1000 h)
- Abb. 24 Gefüge der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation bei 800°C an Luft (2h; 17 h; 214 h; 1080 h)
- Abb. 25 a - e
a - d Gefüge der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation bei 900°C an Luft (a 2 h; b 23 h; c 213 h; d 1080 h)
e Verlauf eines Risses an der Oberfläche der Diffusionszone parallel zur Zylinderachse der Probe b (Oxid abgefallen)
- Abb. 26 Gefüge der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation (1 h; 17 h; 70,5 h) bei 1000°C an Luft
- Abb. 27 Einfluß eines Zusatzes von Sauerstoff auf die Phasengleichgewichte im System Ti-Al-V bei 800°C . Durchgezogene Linien geringer Sauerstoffgehalt ($< 0,2$ Gew. %) nach Kornilov u. Volkava 1968. Gestrichelte Linien 4,2 Gew. % Sauerstoff (hypotetisch)
○ Lage der Legierung TiAl6V4
- Abb. 28 Gefüge von TiAl6V4 mit verschiedenen Zusätzen an Sauerstoff (1 h/ 1200°C $\xrightarrow{5^{\circ}/\text{min}}$ 3 h/ 900°C/L)
- Abb. 29 Härteprofile der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation an Luft von 700 und 800°C
- Abb. 30 Härteprofile der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation an Luft von 900 und 1000°C
- Abb. 31 Ausdehnung ξ'_{DZ} der Diffusionszone von Ti nach Oxidation an Luft als Funktion der Zeit und Temperatur
 ξ'_{DZ} Abstand von der Grenzfläche Oxid/Legierung bis zu der Fläche, an der die Mikrohärtigkeit HV 0,025

noch

- Abb. 31 50 Härteeinheiten über der Kernhärte liegt
- Abb. 32 Ausdehnung ξ'_{DZ} der Diffusionszone von TiAl6V4 nach Oxidation an Luft als Funktion der Zeit und Temperatur
- Abb. 33 Ausdehnung ξ'_{DZ} der Diffusionszone von TiAl6V6Sn2 nach Oxidation an Luft als Funktion der Zeit und Temperatur
- Abb. 34 Härte HV 0,025 der α -Phase der Legierung TiAl6V4 als Funktion der Sauerstoffkonzentration
- Abb. 35 Gesamtmassenzunahme m_{tot} , in der Diffusionszone zur Zeit t gelöster Sauerstoff m_{DZ} , m'_{DZ} Masse des in früheren Diffusionszonen gelösten und mit m_{DZ} nicht erfaßten Sauerstoffs, insgesamt gelöster Sauerstoff $m_{DZ} + m'_{DZ}$, Dicke des Oxids ξ_{Ox} und Masse des Oxids m_{Ox} , Dicke des oxidierten Anteils der Legierung ξ_{Leg} durch Oxidation der Legierung TiAl6V4 an Luft von 700° C als Funktion der Reaktionszeit
- Abb. 36 Gleiche Darstellung wie in Abb. 35, jedoch für eine Reaktionstemperatur von 800° C
- Abb. 37 Gleiche Darstellung wie in Abb. 35, jedoch für eine Reaktionstemperatur von 900° C
- Abb. 38 Gleiche Darstellung wie in Abb. 35, jedoch für eine Reaktionstemperatur von 1000° C
- Abb. 39 Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid als Funktion von Zeit und Temperatur
- △ ◇ □ abgeschätzt für TiAl6V4 in dieser Arbeit
- ★ Jenkins 1953
 - ◆ Hurlen 1960
 - Kofstad u. a. 1961
- Abb. 40 Schematische Darstellung des Verlaufs der Sauerstoffkonzentration nach den Reaktionszeiten $t = 0$, $t = t_1 > 0$ und $t = t_2 > t_1$

- Abb. 41 $C_s(x,t) - C_o$ als Funktion von x
Bezeichnungen siehe Abb. 40
- Abb. 42 Dicke des Oxids auf Titan technischer Reinheit nach
Oxidation an Luft als Funktion der Zeit und Temperatur
 m reziproker Wert der mittleren Steigung
() entsprechender Wert für Kurven der Abb. 12
- Abb. 43 Dicke des Oxids auf TiAl5Sn2,5 nach Oxidation an Luft
als Funktion der Zeit und Temperatur
 m reziproker Wert der mittleren Steigung
() entsprechender Wert für Kurven der Abb. 13
- Abb. 44 Dicke des Oxids auf TiAl6V4 nach Oxidation an Luft als
Funktion der Zeit und Temperatur
 m reziproker Wert der mittleren Steigung
() entsprechender Wert für Kurven der Abb. 14
- Abb. 45 Dicke des Oxids auf TiAl6V6Sn2 nach Oxidation an Luft
als Funktion der Zeit und Temperatur
 m reziproker Wert der mittleren Steigung
() entsprechender Wert für Kurven der Abb. 15
- Abb. 46 Dicke des Oxids auf TiAl7Mo4 nach Oxidation an Luft
als Funktion der Zeit und Temperatur
 m reziproker Wert der mittleren Steigung
() entsprechender Wert für Kurven der Abb. 16
- Abb. 47 a - d Oxid auf Titan technischer Reinheit nach
1080-stündiger Oxidation bei 700° C an Luft
O/L Grenzfläche Oxid/Luft
O/Leg Grenzfläche Oxid/Legierung
BR-O Bruchfläche des Oxids
- Abb. 48 Oxidoberfläche nach 5800-stündiger Oxidation bei
500° C an Luft
- Abb. 49 Oxidoberfläche nach 1080-stündiger Oxidation bei
700° C an Luft

- Abb. 50 Oxidoberfläche nach 1/2-stündiger Oxidation bei 1100° C an Luft
- Abb. 51 a - c
Oxidschicht auf TiAl6V6Sn2 nach 72-stündiger Oxidation bei 700° C an Luft
a) 2. Phase (V_2O_5), b) Oxidaufbruch, c) Oxidaufbruch mit 2. Phase um den Krater
- Abb. 52 Oxidoberfläche von TiAl6V6Sn2 nach 360-stündiger Oxidation bei 700° C an Luft
- Abb. 53 Oxidoberfläche von TiAl6V6Sn2 nach 1080-stündiger Oxidation bei 700° C an Luft
- Abb. 54 Mikro-RFA der Oxidoberfläche von TiAl6V6Sn2 nach 360 Stunden bei 700° C an Luft
- Abb. 55 Grenzfläche Legierung/Oxid von TiAl6V6Sn2 nach 72-stündiger Oxidation bei 700° C an Luft
- Abb. 56 a - f
Querschliff (a), Topographie (b) und Mikro-RFA (c - f) des Oxids in einer Ausbeulung der Reaktionsfront (TiAl6V6Sn2 360 h/700° C an Luft)
- Abb. 57 a - c
Oxidschicht von Titan technischer Reinheit senkrecht zur Oberfläche nach 1080-stündiger Oxidation bei 800° C an Luft
a gesamte Oxidschicht
b in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Legierung
c in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Luft
- Abb. 58 a - c
Oxidschicht von Titan technischer Reinheit senkrecht zur Oberfläche nach 213-stündiger Oxidation bei 900° C an Luft
a gesamte Oxidschicht
b in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Legierung
c in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Luft

- Abb. 59 Oxidschichten von Titan technischer Reinheit senkrecht zur Oberfläche (17 h/1000^o C; 70 h/1000^o C; 1 h/1100^o C)
- Abb. 60 Mikro-RFA des Oxids auf Titan technischer Reinheit nach 213-stündiger Oxidation bei 900^o C an Luft in der Nähe der Grenzflächen Luft/Oxid(Balken) und Oxid/Legierung (Punkte)
- Abb. 61 a u. b
Oxidschicht senkrecht zur Oberfläche von TiAl6V4 (a) und TiAl7Mo4 (b) nach 1080-stündiger Oxidation bei 800^o C an Luft
- Abb. 62 a u. b
Querschliff durch Oxid (a) und Diffusionszone (b) von TiAl6V4 nach 1080-stündiger Oxidation bei 900^o C an Luft (polarisiertes Licht)
- Abb. 63 a - c
Oxidschicht senkrecht zur Oberfläche auf TiAl6V4 nach 1080-stündiger Oxidation bei 900^o C an Luft
a in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Luft
b in der Nähe der Grenzfläche Oxid/Legierung
c Mikro-RFA Punkte für a, Balken für b
- Abb. 64 Verlauf der Intensität der K_α-Strahlung von Ti, V, Al in der Diffusionszone und im Oxid von TiAl6V4 nach 1080-stündiger Oxidation bei 900^o C an Luft (unkorrigiert)
- Abb. 65 Härteprofile (HV 0,2 kp/mm²) der Diffusionszone und des Oxids von TiAl6V4 nach 1080-stündiger Oxidation bei 900^o C
- Abb. 66 Oxidschichten senkrecht zur Oberfläche auf TiAl6V6Sn2 nach Oxidation an Luft
(24 h/800^o C; 65 h/800^o C; 1 h/1000^o C; 70 h/1000^o C; 0,5 h/1100^o C)

Abb. 67 a - d

Oxidschicht senkrecht zur Oberfläche auf TiAl6V6Sn2
nach 70,5-stündiger Oxidation an Luft von 1000° C
a Querschliff ungeätzt, b - d Rem-Bilder der Bruch-
fläche
b äußere c mittlere d innere Schicht

Abb. 68 a Verlauf der Intensität der $K\alpha$ -Strahlung Ti, V, Al
und Sn in der Diffusionszone und im Oxid von TiAl6V6Sn2
nach 70,5-stündiger Oxidation an Luft von 1000° C
(unkorrigiert)

b TiO_2 - reiche Seite des Systems
 TiO_2 - Al_2O_3 (Lang u. a. 1952)

Abb. 69 Ausdehnung der Risse in radialer Richtung (schraffiert)
und Ausdehnung der Diffusionszone (Eht 500 HV 0,025)
als Funktion der Zeit und Temperatur

Abb. 70 Längenänderung durch Ausbildung einer Diffusionszone bei
800° C als Funktion der Zeit von Proben aus Titan tech-
nischer Reinheit mit unterschiedlichen Innenbohrungen

Abb. 71 Längenänderung von Proben aus Titan technischer Reinheit,
TiAl5Sn2,5, TiAl6V4, TiAl6V6Sn2 und TiAl7Mo4 durch Aus-
bildung einer Diffusionszone bei 800° C als Funktion der
Zeit

Abb. 72 Längenänderung einer Probe aus TiAl6V4 als Funktion der
Temperatur (in Argon 700 torr)
(1) erster Versuch (RT - 1050° C - RT) nach Warmwalzen
bei 900° C und 3 min/900° C/H₂O
(2) zweiter Versuch nach (1)

Abb. 73 a - c

a Bruchdehnung ϵ_5 und Brucheinschnürung ψ als Funk-
tion des Sauerstoffgehaltes bei Raumtemperatur
b Bleibende Dehnung ϵ_{bl} nach Kriechversuch
(700 h/500° C/12 kp/mm²) als Funktion des Sauerstoff-
gehaltes

noch

Abb. 73 a - c

Wärmebehandlung

(1) 30 min/950° C/H₂O

(2) 30 min/950° C/H₂O; 1 h/700° C/Of → 500° C
12 h/500° C/Of

c Bruchdehnung δ_5 von Proben mit 0,17 Gew. % und
1,3 Gew. % Sauerstoff als Funktion der Temperatur

Abb. 74 Verlauf der Temperatur und des Ausdehnungskoeffizienten
über den Probenquerschnitt für einen bestimmten Zeit-
punkt während der Abkühlung (schematisch)

Abb. 75 a u. b

Querschliff durch die Legierung TiAl6V4 mit
4,5 Gew. % Sauerstoff

a Gefüge mit Riß (geätzt)

b Gesamtquerschnitt (ungeätzt)

Abb. 76 Zugfestigkeit (σ_B) und 0,2-Dehngrenze von TiAl6V4 bei
800° C bei den Verformungsgeschwindigkeiten 0,1; 1;
10 und 100 mm/min. Probenform 3 (kurzer Proportional-
stab) in Abb. 9, thermo - mechanische Vorbehandlung A
in Tab. 2

Abb. 77 a - d

Oberflächenrisse nach Zugversuch an Luft von 800° C

a Proben, b - d REM-Aufnahmen der Probenoberfläche

b $v = 0,1$ mm/min

c = 1 "

d = 10 "

Abb. 78 Bleibende Dehnung von im Kriech- und Zugschwellversuch
beanspruchten Proben als Funktion der Zeit
Probenform 4 (○, ▽) und 5 (○, □) in Abb. 9
Thermo-mechanische Vorbehandlung A in Tab. 2

Abb. 79 a u. b

Risse in der Oberfläche der Diffusionszone nach Kriech-
versuch (a) an Luft (100 h/550° C/8,5 kp/mm² $\epsilon_{b1} = 3,3$ %)

noch

Abb. 79 a u. b.

und nach Zugschwellversuch (b)

$(167 \text{ h}/550^\circ \text{ C}/\sigma_u = 5, \sigma_m = 8,5, \sigma_o = 12 \text{ kp/mm}^2$

$\epsilon_{bl} = 4 \%)$

Abb. 80 Mechanische Eigenschaften $\sigma_{0,2}, \sigma_B, \delta_5, \psi$ von Proben mit und ohne Diffusionszone als Funktion der Temperatur

Probenform 3 in Abb. 9

✓ Thermo-mechanische Vorbehandlung A in Tab. 2

Abb. 81 Gefüge und Mantelfläche außerhalb der Einschnürung von im Zugversuch bei 200 und 500° C verformten Proben der Legierung TiAl6V4 mit Diffusionszone ($3 \text{ h}/800^\circ \text{ C}$ an Luft)

Abb. 82 Kerbschlagzähigkeit a_K von Proben der Legierung TiAl6V4 mit und ohne Diffusionszone bei -198° C , Raumtemperatur und 200° C (Iso-Spitzkerbe DIN 50 115, Probenform 8 in Abb. 9, thermo-mechanische Vorbehandlung A in Tab. 2)

Abb. 83 Wöhlerkurven (Umlaufbiegeversuch) von Proben der Legierung TiAl6V4 mit und ohne Diffusionszone ($3 \text{ h}/800^\circ \text{ C}$ an Luft) bei Raumtemperatur und 550° C Probenform 6 in Abb. 9 Thermo-mechanische Vorbehandlung A in Tab. 2

Abb. 84 a u. b

a Zeitfestigkeit (Umlaufbiegeversuch) von Proben der Legierung TiAl6V4 nach Kriechversuch ($2000 \text{ h}/500^\circ \text{ C}/12 \text{ kp/mm}^2$ ϵ_{bl} in %) ☐ mit Diffusionszone,

☐ Diffusionszone entfernt ($\phi 4,2 - 4,5 \text{ mm}$)

b Wöhlerkurven von Proben der Legierung TiAl6V4 mit ☐ und ohne ☐ Diffusionszone ($3 \text{ h}/800^\circ \text{ C}$ an Luft) (Umlaufbiegeversuch) bei Raumtemperatur, thermo-mechanische Vorbehandlung D in Tab. 2 $\phi = 4,5 \text{ mm}$

- Abb. 85 Lastspielzahl bis zum Bruch ($\square, \circ$) bei wechselnder Beanspruchung mit 40 kp/mm^2 im Zug- Druckwechselversuch, Proben der Legierung TiAl6V4 mit und ohne Diffusionszone. Diffusionszone erzeugt durch Glühung von $8 \text{ h/700}^\circ \text{ C}$, $3 \text{ h/800}^\circ \text{ C}$, $0,5 \text{ h/900}^\circ \text{ C}$ und $0,25 \text{ h/1000}^\circ \text{ C}$ an Luft, Probenform 7 in Abb. 9, thermo-mechanische Vorbehandlung C in Tab. 2
- Abb.86 Massenzunahme als Funktion der reziproken Temperatur für die Reaktionszeiten 1 h/50 h/1000 h von Titan (technischer Reinheit), TiAl5Sn2,5, TiAl6V4, TiAl6V6Sn2 und TiAl7Mo4
- Abb. 87 Massenzunahme als Funktion der Al-Konzentration
- | | |
|-------------------------|----------------|
| ◆ Odgen u. a. 1953 | |
| ★ Zwicker 1959 | bin. Legierung |
| Titan (techn. Reinheit) | |
| TiAl5Sn2,5 | diese Arbeit |
| TiAl7Mo4 | |
- Abb. 88 Massenzunahme von TiAl5Sn2,5, TiAl6V4 und TiAl6V6Sn2 bei 800° C an Luft (kontinuierliche Wägung 700 torr) 2,4 l/h
- Abb. 89 Massenzunahme von Titan bei 700 und 900° C nach Messungen verschiedener Autoren
- 1 Morton u. Baldwin 1952 (diskont., Luft, $A = 6,25 \text{ cm}^2$,
h unbekannt)
 - 2 eigene Messungen (diskont., Luft, $\varnothing 14 \text{ mm}$, $h = 14 \text{ mm}$)
 - 3 Davies und Birchenall 1951 (diskont., Thermowaage
 $12,7 \times 19 \text{ mm}^2$, $h = 1 \text{ mm}$ poliert)
 - 4 Kofstad 1966 (707° C), Kofstad u. a. 1961 (900° C)
(Thermowaage, O_2 , $10 \times 15 \text{ mm}$, $h = 2 \text{ mm}$)
 - 5 Morton u. Baldwin 1952 (wie unter 1)
 - 6 Zwicker 1959 (diskont., Luft, $\varnothing 12 \text{ mm}$, $h = 3 \text{ mm}$)
 - 7 Rüdinger und Weigand 1973 (diskont., Luft, $30 \times 30 \text{ mm}^2$,
 $h = 2 \text{ mm}$)
 - 8 eigene Messungen (wie unter 2)

- Abb. 90 Masse des in der Diffusionszone der Legierung TiAl6V4 gelösten Sauerstoffs nach Oxidation bei 700; 800; 900 und 1000° C als Funktion der Zeit
- Abb. 91 Prozentualer Anteil des in der Diffusionszone der Legierung TiAl6V4 gelösten Sauerstoffs an der Gesamt-massenzunahme als Funktion der Reaktionszeit bei 700; 800; 900 und 1000° C
- Abb. 92. Bleibende Dehnung, bei der nach Beanspruchung im Kriechversuch bei 500 und 550° C Risse in der sich bildenden Diffusionszone entstehen, als Funktion der Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid (linkes Teilbild). □ Rissbildung, ○ keine Risse beobachtbar, δ_5 als Funktion des Sauerstoffgehaltes, gemessen bei Raumtemperatur und 550° C.
- Sauerstoffkonzentration an der Grenzfläche Legierung/Oxid nach Oxidation an Luft als Funktion der Reaktionszeit und -temperatur (rechtes Teilbild)

Tab. 1 Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen in Gewichtsprozenten (Gew. %)

Legierung	Al	V	Sn	Mo	Fe	C	N	C	H
1. Ti (techn. Reinheit)					0,11	0,20	0,014	0,022	0,0035
2. TiAl5Sn2,5	5,0		2,6		0,27	0,20	0,014	0,023	0,0114
3. TiAl6V4	6,3	4,1			0,09		0,014	0,023	0,0049
4. " "	6,3	4,1			0,13		0,010	0,023	0,0043
5. " "	6,0	4,0			0,05	0,133	0,010	0,022	0,0039
6. " "	6,1	4,0			0,16	0,10	0,007	0,014	0,0046
7. " "	6,2	4,1			0,15	0,17	0,01	0,015	0,0043
8. TiAl6V6Sn2	5,6	5,5	2,0		0,68	0,20	0,009	0,0022	0,0036
9. TiAl7Mo6	6,5 — 7,5			3,5–4,5	0,25	0,20	0,07	0,08	0,013

Fortsetzung Tab. 1

Legierung 1 - 8 Fa. Contimet

Legierung 9 Fa. Krupp; Richtwerte Druckschrift

Nr. S37d1266

- | | | |
|-------------------|------------------|--------------------|
| 1. Schmelze G7049 | Probe 3952/1/1 | Lieferung 22.4.69 |
| 2. Schmelze D9813 | Probe 5849/1E1/1 | Lieferung 2.6.69 |
| 3. Schmelze G2283 | Probe 3475/1/1 | Lieferung 22.4.69 |
| 4. Schmelze G7159 | Probe 0/9124/1/1 | Lieferung 17.9.70 |
| 5. Schmelze K2994 | Probe 9124/1/1 | Lieferung 12.2.71 |
| 6. Schmelze 0432 | Probe 8590/1/1 | Lieferung 8.5.73 |
| 7. Schmelze 1500 | Probe 8018/1 | Lieferung 12.5.75 |
| 8. Schmelze G7773 | Probe 6983/1/1 | Lieferung 29.5.69 |
| 9. Schmelze G917 | | Lieferung 23.12.68 |

Tab. 2

Thermo-mechanische Vorbehandlungen A - D der Legierung
TiAl6V4 vor der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften

A Legierung 7 (s.Tab.1)

Anlieferungszustand $\emptyset$ 26

Warmwalzen im Kaliber bei 850°C auf $\emptyset$ 20

Warmhämmern bei 850°C auf $\emptyset$ 14,5 Abb. 78

auf $\emptyset$ 12 Abbn. 76, 80, 82, 83

B Legierung 5 (s. Tab. 1)

Anlieferungszustand $\emptyset$ 15

Kalthämmern auf $\emptyset$ 10,5 Tab. 5

C Legierung 4 (s.Tab. 1)

Anlieferungszustand $\emptyset$ 15

Kalthämmern auf $\emptyset$ 12 + 0,5h/ 700°C/L

$\emptyset$ 12 Kalthämmern auf $\emptyset$ 6,8 + 0,5h/ 700°C/L Abb. 85

D Legierung 6 (s.Tab. 1)

Anlieferungszustand $\emptyset$ 40

Warmwalzen im Kaliber bei 950°C auf $\emptyset$ 20

$\emptyset$ 20 Warmhämmern bei 950°C auf $\emptyset$ 10 + 1/2h, $950^{\circ}\text{C/H}_2\text{O}$ Abb. 84

Abmessungen in mm.

Zusätzlich zu A - D 3h/ 800°C an Luft/ Ofenabkühlung
bei Proben ohne Diffusionszone vor der Fertigung,
bei Proben mit Diffusionszone nach der Fertigung.

Tab. 3

Verwendete Werkstoffprüfmaschinen

	Hersteller	Messung der Kraft	Verlängerung	Versuchs- temperatur
Zeitstand- apparatur	Mohr und Federhaff	Hebelsystem mit automatischer Austarierung	Meßuhr (0,01 mm/Skt)	550° C
Zerreiß- maschine	Zwick	Kraftmeßdose DMS Genauigkeit ca. 1 %	Ansatzdeh- nungsmesser u. Vorschub- proportional (1 : 20)	RT, 200, 350, 550, 650, 800° C
300 kp- Kleinpulser	Schenk	Federelement mit Lichtzeiger	—————	RT
6Mp - Pulser	Schenk	Federelement m. Lichtzeiger Kraftamplitude u. Mittelkraft regelbar	Meßuhr (0,01 mm/Skt)	550° C
Umlaufbiege- maschine	Schenk	Hebelsystem	—————	RT, 550° C
Pendelschlag- werk (15 kpm u. 30 kpm)	Wolpert	Anzeige der ver- brauchten Energie durch Schlepp- zeiger	—————	-198° C, RT, 200° C

Tab. 4

d-Werte einer durch 2-stündige Reaktion mit Luft von 1000° C auf TiAl6V4 entstandenen Oxidschicht und d-Werte von TiO₂ (Rutil), Al₂O₃TiO₂, Ti₂O₃ und TiO (nach Literaturangaben)

d-Werte eines Oxids (2 h/1000° C an Luft) auf TiAl6V4; d in Å				d-Werte in Å (Röntgenbeugung) nach Literaturangaben				der Oxide			
Int. = relative Intensität											
Röntgen- beugung Pulver	Elektronenbeugung an den Grenzflächen Oxid/Leg.		Oxid/Luft	Rutil TiO ₂	Al ₂ O ₃ TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO				
Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d
				sss	5,41						
				ss	5,7						
						50	4,84				
						80	4,74				
								25	3,732		
						80	3,37				
ss	3,31			100	3,245						
sst	3,19	st	3,18			30	3,18				
						100	2,66				
								60	2,572		
				sss	2,53						
						41	2,489				
st	2,45	st	2,46								
				sss	2,39	30	2,37			45	2,407
						10	2,33				
				sst	2,28	7	2,297		8	2,277	
sss	2,27										
		ss	2,25						35	2,238	
s	2,16	ss	2,16		22	2,188	60	2,1			
				ss	2,12		40	2,1			
									1	2,111	
		ss	2,08								
ss	2,03				9	2,054				100	2,085
							50	1,904			
									35	1,865	
				sss	1,83						
							30	1,801			
							30	1,788			
				sss	1,75						

Tab. 4 Fortsetzung, Blatt -2-

d- Werte eines Oxids (2 h/1000° C an Luft) auf TiAl6V4; d in Å d-Werte in Å (Röntgenbeugung) nach Literatur-angaben

Int. = relative Intensität

der Oxide

Röntgen- beugung Pulver	Elektronenbeugung an den Grenzflächen Oxid/Leg. Oxid/Luft	Rutil TiO ₂	Al ₂ O ₃ TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO
				100 1,704	
			30 1,692		
		50 1,687	30 1,682		
sst 1,67	sst 1,66	16 1,624		12 1,634	
s 1,61	sss 1,61		100 1,604		
	st 1,56		40 1,582		
			30 1,555	4 1,542	
			30 1,524		
	sst 1,48	8 1,480	30 1,491	30 1,510	
ss 1,47		50 1,484	45 1,483		50 1,475
		6 1,453			
ss 1,44	sss 1,43				
	mst 1,40				
st 1,35		16 1,360			
ss 1,34	st 1,34 s 1,33	7 1,347			
		1 1,305		25 1,306	
				18 1,2849	
		3 1,243		12 1,2432	14 1,259
	st 1,21	1 1,200		8 1,2365	
				8 1,2146	12 1,205
	mst 1,19				
sss 1,17	sst 1,17	4 1,1700		8 1,1643	
				18 1,1613	
sss 1,14	sss 1,14	4 1,1485			
				8 1,1386	
	st 1,12	1 1,1140		25 1,1192	
s 1,09		4 1,0933		6 1,0982	
sss 1,078	sss 1,08	4 1,0827			
	s 1,06			12 1,0603	
				18 1,0578	
s 1,04	st 1,04	5 1,0424		12 1,0407	6 1,044
sss 1,036		4 1,0361	10 1,037		
sss 1,024	st 1,02	3 1,0273			
			10 1,009	6 1,0098	
			10 1,006		
			30 1,002		
			30 0,9904	8 0,9805	

Tab. 4 Fortsetzung, Blatt -3-

d-Werte eines Oxids (2 h/1000° C an Luft) auf TiAl6V4; d in Å				d-Werte in Å (Röntgenbeugung) nach Literaturangaben			
Int. = relative Intensität				der Oxide			
Röntgen- beugung Pulver	Elektronenbeugung an den Grenzflächen Oxid/Leg. Oxid/Luft		Rutil TiO ₂	Al ₂ O ₃ TiO ₂	Ti ₂ O ₃	TiO	
				30 0,9781	12 0,9783		
					12 0,9713		
sss 0,963			2 0,9642	30 0,9650			
	mst 0,957			10 0,9613			
		s 0,948			4 0,9533	6 0,9580	
				10 0,9455	4 0,9502		
		mst 0,92		10 0,9299		14 0,9340	
				10 0,9220			
sss 0,906			3 0,9071		20 0,9158		
	mst 0,90		3 0,9007		18 0,9030		
sss 0,899					30 0,8934		
	s 0,887	mst 0,88	sst 0,88	50 0,8925			
	s 0,874	mst 0,872	mst 0,87	5 0,8892			
			6 0,8773				
			5 0,8739				
					14 0,8626		
					12 0,8612		
		st 0,85			18 0,8566	14 0,8525	
					12 0,8512		
s 0,842			5 0,8437		8 0,8439		
s 0,828		st 0,83	5 0,8290				
st 0,819			8 0,8196				
s 0,816							
	s 0,807						
		sst 0,800					
	mst 0,773						
		st 0,740					

Intensitätsangaben:

sst sehr stark, st stark, mst mittelstark, s schwach, ss sehr schwach,
sss sehr,sehr schwach.

Tab. 4 Fortsetzung, Blatt -4-

d-Werte der stärksten Reflexe von Aluminiumoxiden

	d in Å			rel. Intensität. Set- Kartei Nr.:			
α - Al_2O_3	2,55	2,09	1,60	100	100	90	11 - 661
Korund	2,09	2,55	1,60	100	90	80	10 - 173
κ - Al_2O_3	1,39	2,57	2,11	100	80	80	4 - 878

d-Werte der Oxide nach Set- Kartei Nr.:

TiO_2 (Rutil)	4 - 0551
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$	9 - 0252
Ti_2O_3	10 - 0063
TiO	8 - 117

in J.V. Smith (Herausgeber):

x-Ray Powder Data File Sets 1 - 5

ASTM Special Technical Publication 48 - J

Philadelphia 1960

und

L.G. Berry (Herausgeber):

Powder Diffraction File

Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia

Set Nr.: 6 - 10 1967

11 - 15 1975

Tab. 5

Zahl der radial verlaufenden Risse pro cm Umfang in der Diffusionszone zylindrischer Proben der Legierung TiAl6V4 ($\varnothing$ 4; 10; 14 mm) nach verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten

Temperaturbehandlung	$\varnothing$ (mm)	Zahl der Risse pro cm Umfang
1h/900°C/H ₂ O	4	87
	14	86
1h/900°C	4	35
<u>10°/min</u> 650°C/H ₂ O	14	25
2h/900°C/Luft	14	20
1h/900°C/Ofen	10	1
1h/900°C	4	0
<u>10°/min</u> 650°C	14	5
<u>0,5°/min</u> RT		
1h/900°C in Argon/H ₂ O	10	0

Tab. 6

Ergebnisse des Zug- und Schlagzugversuches an gekerbten und ungekerbten Proben der Legierung TiAl6V4

(Vorbehandlung B s. Tab. 2, Probenform Abb. 9 Nr. 1 u. 2)

	ohne Diffusionszone	mit Diffusionszone
Zugversuch		
ungekerbt		
σ_B	93 kp/mm ²	94 kp/mm ²
δ_5	11,6 %	9,3 %
ψ	53 %	45 %
gekerbt		
$\alpha_K = 4,4$		
σ_{BK}	164,9 kp/mm ²	142,3 kp/mm ²
Kerböffnung	1640 μ m	1480 μ m
$\frac{\sigma_{BK}}{\sigma_B}$	1,8	1,5
Schlagzugversuch		
gekerbt	a_K	
$\alpha_K = 4,4$	6,6 kpm/cm ²	5,9 kpm/cm ²

d_K berechnet nach $d_K = \sqrt{\frac{d}{2\rho}} + 1$ (Wellinger und Wittwer 1968)

mit d Durchmesser im Kerbgrund, ρ Krümmungsradius

Tab. 7
Einige Eigenschaften der wichtigsten Oxide der Elemente Ti, Al, V, Sn, Mo
(Kubaschewskii und Hopkins 1962, Samsonov 1973)

Oxid	Struktur	Gitterkonstanten (Å)				Umwandlungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	
		a	b	c	φ			
TiO	Kubisch	NaCl	0,4162	-	-	1,2	990	1737
VO	"	"	0,4093	-	-	1,5	-	1900
								stabil bis 1700 °C im Vakuum
V ₂ O ₃	hexagonal	α-Al ₂ O ₃	0,543	-	-	1,82	-	1950
								an Luft V ₂ O ₃ → VO ₂
Ti ₂ O ₃	"	"	0,516	-	-	1,357	1,46	200
								1800
α-Al ₂ O ₃	hexagonal	α-Al ₂ O ₃	0,4758	-	-	1,291	1,28	-
β- "	"		0,5664	-	-	2,2665	1,54	-
γ- "	Kubisch		0,790	-	-	-	-	-
								instabil
TiO ₂	tetragonal	Rutil	0,4594	-	-	0,2958	1,73	-
								1920
SnO ₂	tetragonal	Rutil	0,4737	-	-	0,3185	1,32	540
								1625
α-VO ₂	tetragonal	Rutil	-	-	-	-	-	72
								-
β-VO ₂	orthorhomb.		0,5743	0,4517	0,5375	2,12	-	1545
								-

MoO ₂	monoklin	0,561	0,484	0,553	2,1	-	1780
MoO ₃	orthorhombisch	0,39	1,38	0,37	3,3	-	795
V ₆ O ₁₃	-	-	-	-	-	-	660 ?
V ₁₂ O ₂₆	monoklin	-	-	-	2,6	-	670
V ₂ O ₅	orthorhombisch	1,151	0,3559	0,4371	3,19	-	674

$$+ \phi = \frac{\text{Molvolumen des Oxids pro Metallatom}}{\text{Atomvolumen des Metalls}}$$

sublimiert ab 1000° C
 zerfällt in
 MoO₃ + Mo
 sublimiert ab 650° C
 verd. über 1000° C
 dissoz. ab 930° C

$V_2O_5 \rightarrow VO_2 + O_2$
 ab 700° C, nahezu
 vollständig bei 1125° C

ZUSTANDSSCHAUBILD TI-O MIT ISOBAREN (ZUSAMMENGESTELLT IN
BECKER U. ZWICKER 1976 NACH HANSEN U. ANDERKO 1958, ELLIOT
1965, KUBASCHEWSKI U. DENCH 1953, JOSTONS U. MCDUGALL 1968;
ISOBAREN NACH KOMAREK U. SILVER 1962)

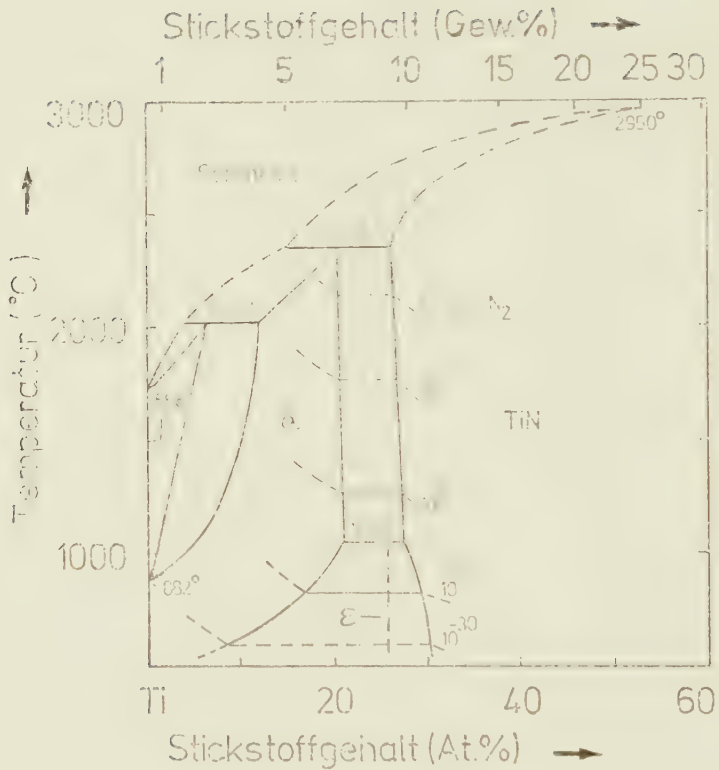


ABB. 2

ZUSTANDSSCHAUBILD TI-N MIT ISOBAREN (ZUSAMMENGESTELLT IN BECKER U. ZWICKER 1976 NACH HANSEN U. ANDERKO 1958, PALTU U. A. 1954; ISOBAREN BERECHNET NACH KUBASCHEWSKI U. A. 1967)

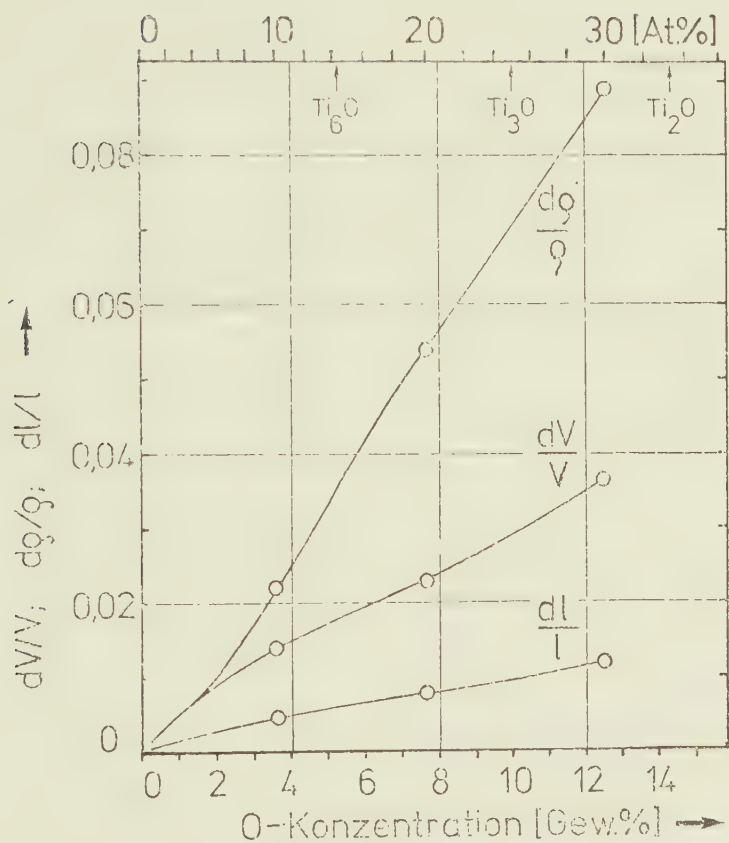


ABB. 3

RELATIVE ÄNDERUNG DES VOLUMENS $\frac{dV}{V}$, DER DICHTES $\frac{d\rho}{\rho}$ UND DER LÄNGE $\frac{dl}{l}$ (ISOTROPIE VORAUSGESETZT) ALS FUNKTION DER SAUERSTOFFKONZENTRATION

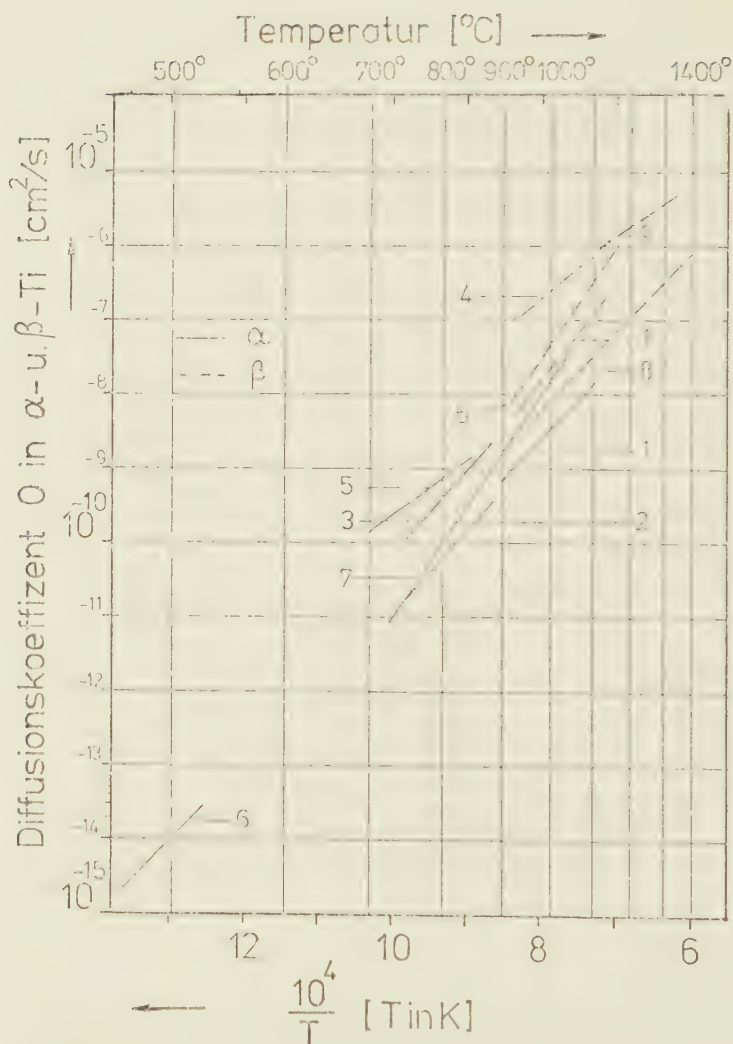


ABB. 4

DIFFUSIONSKOEFFIZIENT VON SAUERSTOFF IN α - UND β -TITAN (1 ROSA 1970, 2 TIKKOMIROV U. DYACHKOV 1967, 3, 4 SOKIRYANSKIJ U. A. 1966 U. 1969, 5 ROE 1960, 6 PRATT U. A. 1954, 7 IGNATOV 1972, 8 WASILEWSKI U. KEHL 1954/55, 9 CLAISSE U. KOENIG 1956)

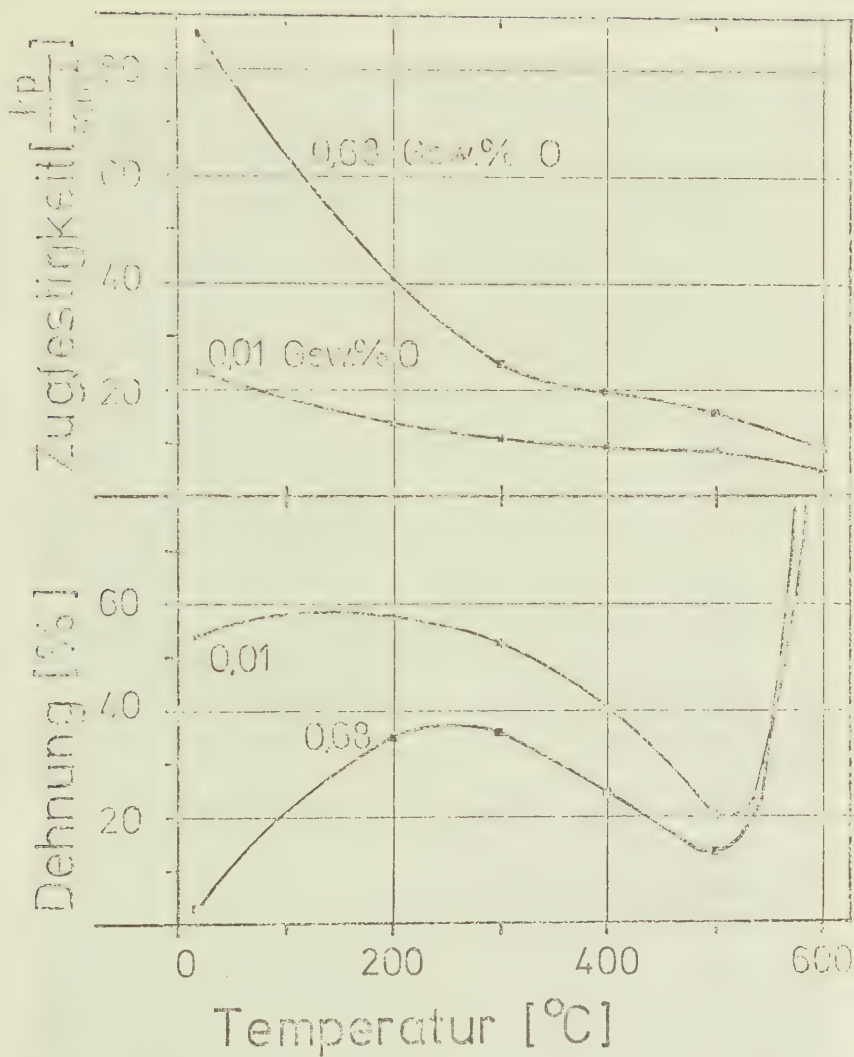
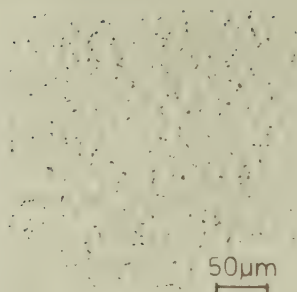


Abb. 5

ABHÄNGIGKEIT DER ZUGFESTIGKEIT UND BRUCHDEHNUNG VON DER TEMPERATUR FÜR TITAN MIT 0,01 GEW. % UND 0,63 GEW. % O BEI EINER VERFORMUNGSGESCHWINDIGKEIT VON 1,5 % /MIN (SUITER 1954)



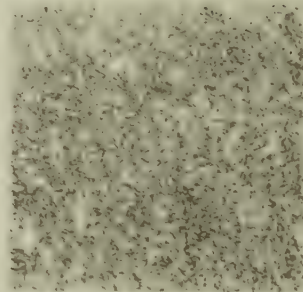
TITAN (TECHN. REINHEIT)



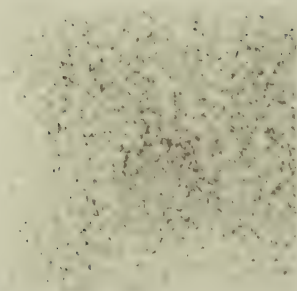
TiAl5Sn2.5



TiAl6V4



TiAl6V5Sn2

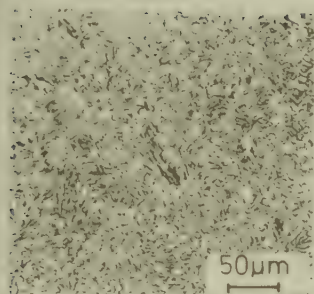


TiAl7Mo4

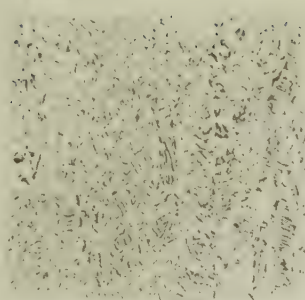
ABB. 6

GEFÜGE DER FÜR DIE
OXIDATIONSVERSÜCHE
VERWENDETEN LEGIERUNGEN
(LEGIERUNGEN 1, 2, 3,
8 UND 9 IN TAB. 1)

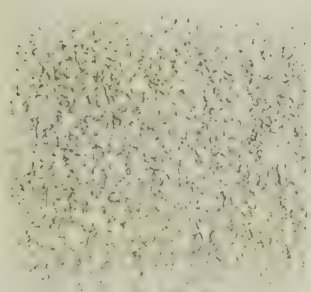
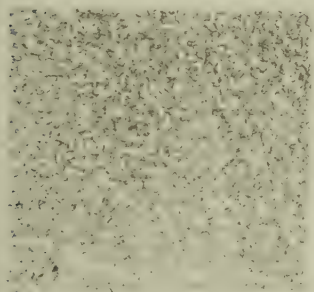
QUER



LÄNGS



ANLIEFERUNGSZUSTAND



Ø 26 WARMGEWALZT BEI 850 °C AUF Ø 20
Ø 20 WARMGEHÄMMERT BEI 850 °C AUF Ø 12
UND 3h / 800 °C/ LUFT

ABB. 7

GEFÜGE VON T1AL6V4 IM ANLIEFERUNGSZUSTAND UND NACH THERMO-
MECHANISCHER VORBEHANDLUNG A (TAB. 2)

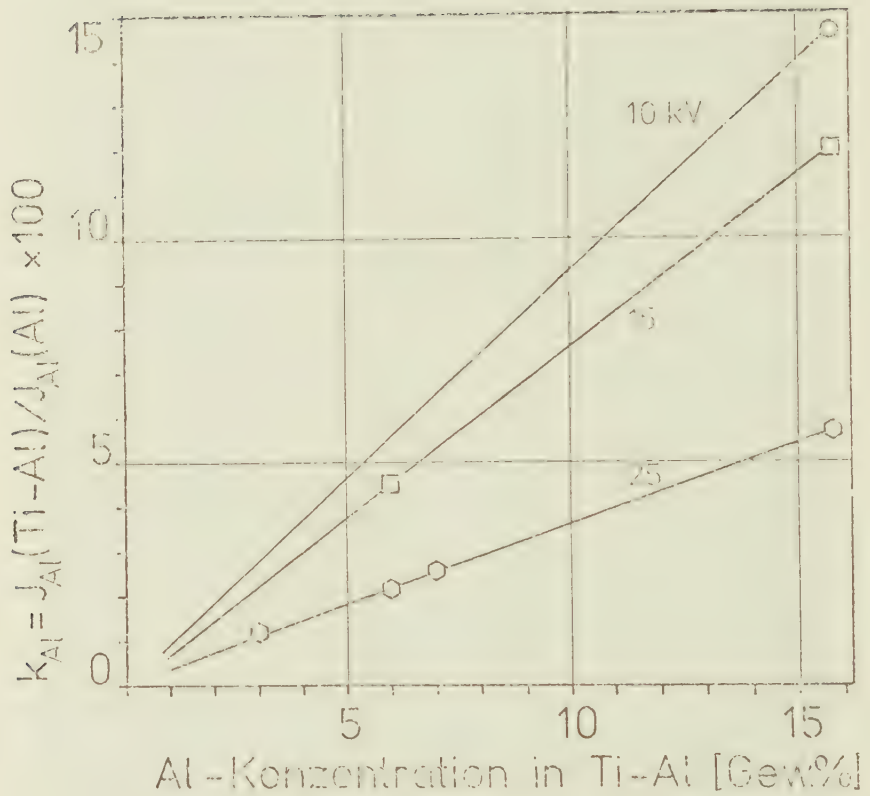


ABB. 8

EICHKURVE FÜR DIE BESTIMMUNG DER AL-KONZENTRATION IN
TI-AL-LEGIERUNGEN MIT HILFE DER MIKORONTGENFLUORESZENZ-
ANALYSE (BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNGEN 10; 15 UND 25 kV)

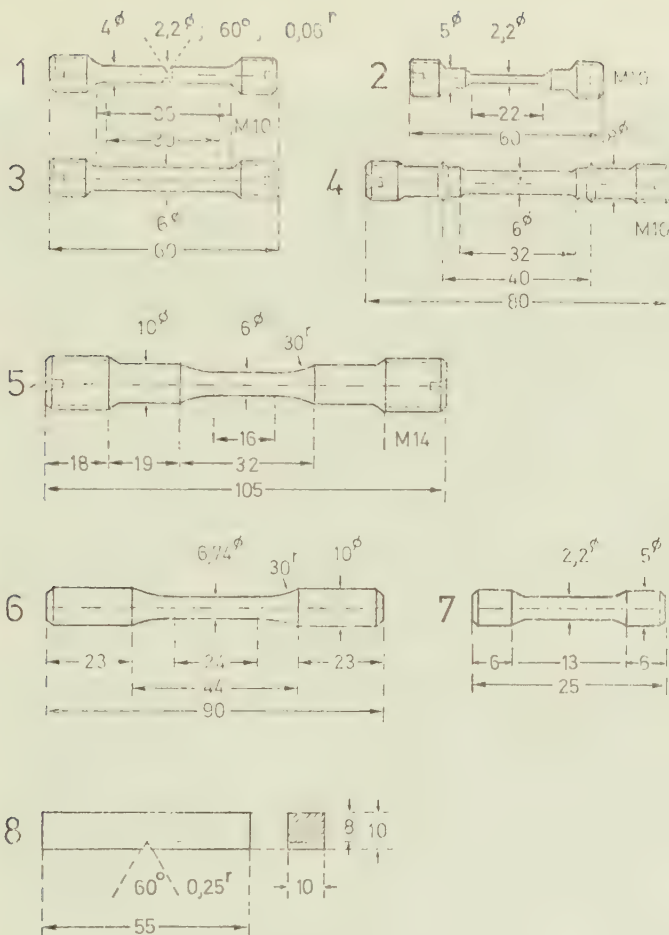


ABB. 9

VERWENDETE PROBENFORMEN

1, 2, 3 ZUG- UND ZUGSCHLAGVERSUCH

4 KRIECHVERSUCH

5 ZUGSCHWELLVERSUCH ($6M_P$ -PULSER)

6 UMLAUFBIEGEVERSUCH

7 ZUG-DRUCK-WECHSELVERSUCH ($0,3 M_P$ -PULSER)

8 KERBSCHLAGBIEGEVERSUCH (ISO - SPITZKERBE DIN 50115)
DIN 50115)



a 1000h / 600 °C



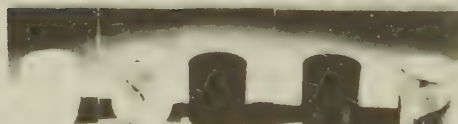
b 360h / 700 °C



c 214h / 800 °C



d 213h / 900 °C



e 0.5h / 1100 °C

TITAN TIAL5SN2,5 TIAL6V4 TIAL6V6SN2 TIAL7MO4

14
mm



360h

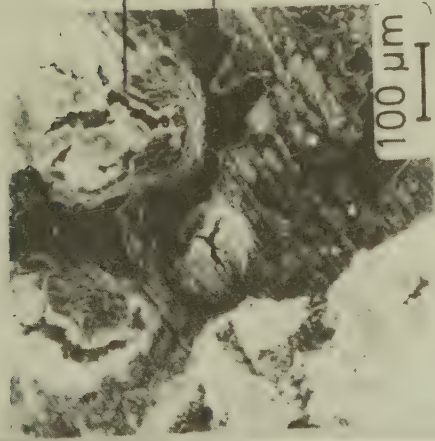
450h

1000h

1100 °C

1

WITH WASH OXIDATION AN TITAN



AUSBEULUNG MIT AUFBRUCH

GLASARTIGE PHASE (V_2O_5)

ABB. 11

OXIDOBERFLÄCHE VON TIAL6V4SN2 NACH 360 STUNDEN BEI 700 °C
AN LUFT

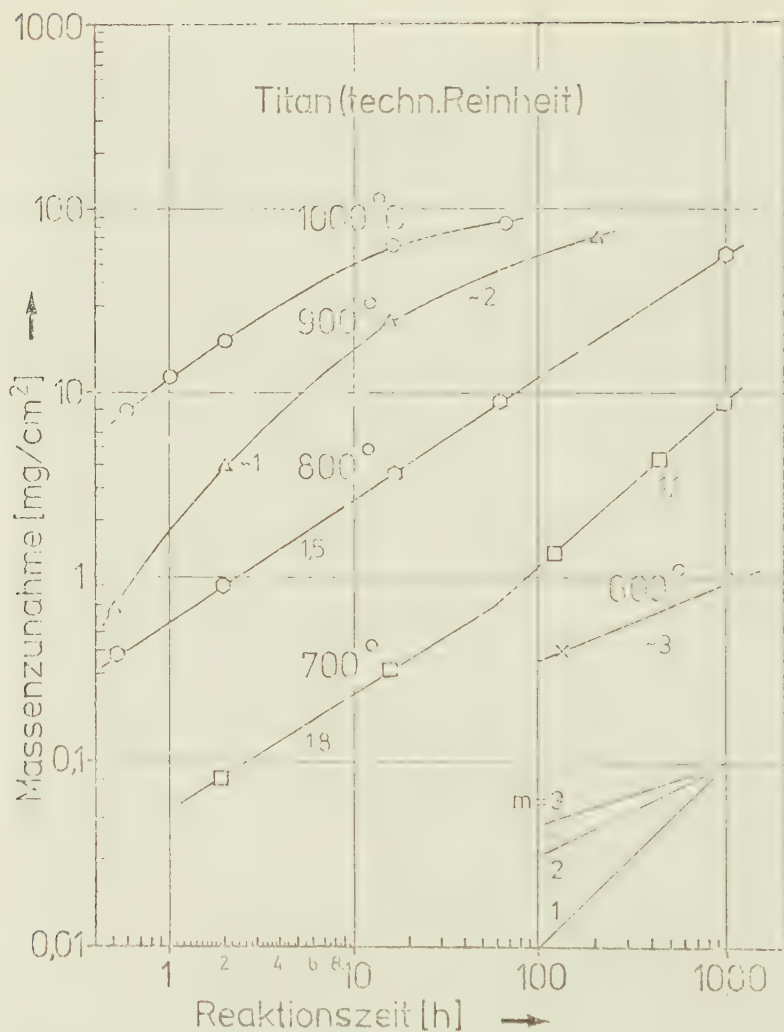


ABB. 12

MASSENZUNAHME VON TITAN TECHNISCHER REINHEIT ALS
FUNKTION VON ZEIT UND TEMPERATUR

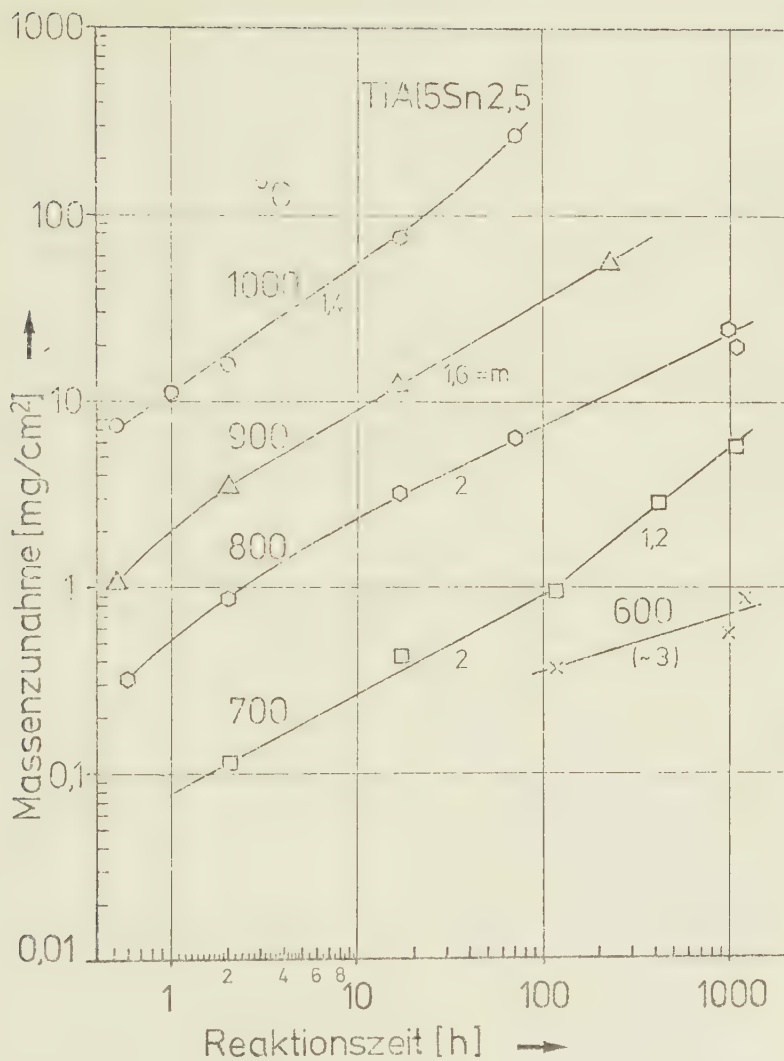


ABB. 13

MASSENZUNAHME VON TiAl₅Sn_{2,5} ALS FUNKTION VON ZEIT UND TEMPERATUR

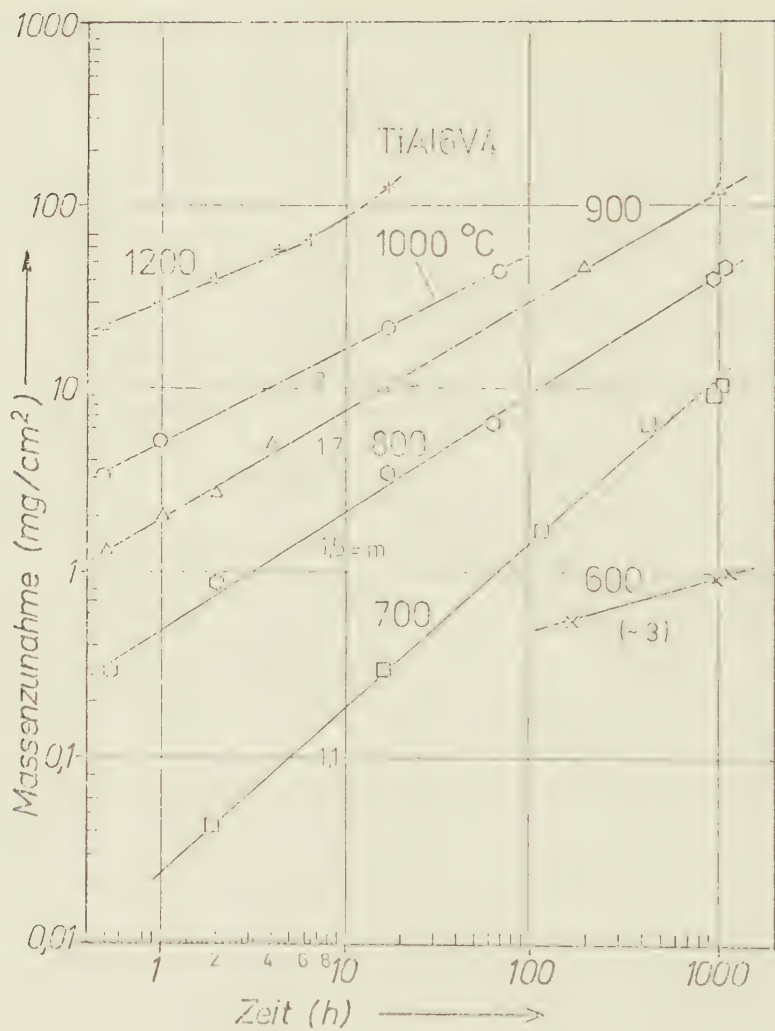


ABB. 14

MASSENZUNAHME VON TIAL6V4 ALS FUNKTION VON ZEIT UND TEMPERATUR

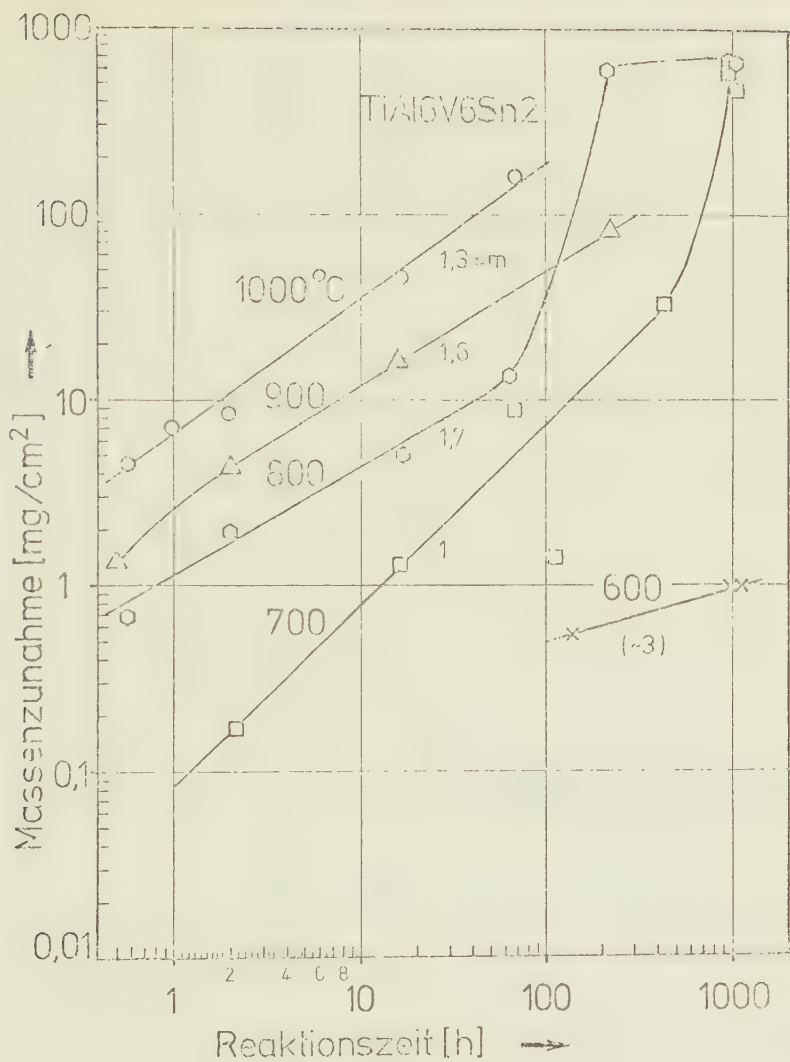


ABB. 15

MASSENZUNAHME VON TiAl6V6Sn2 ALS FUNKTION VON ZEIT UND TEMPERATUR

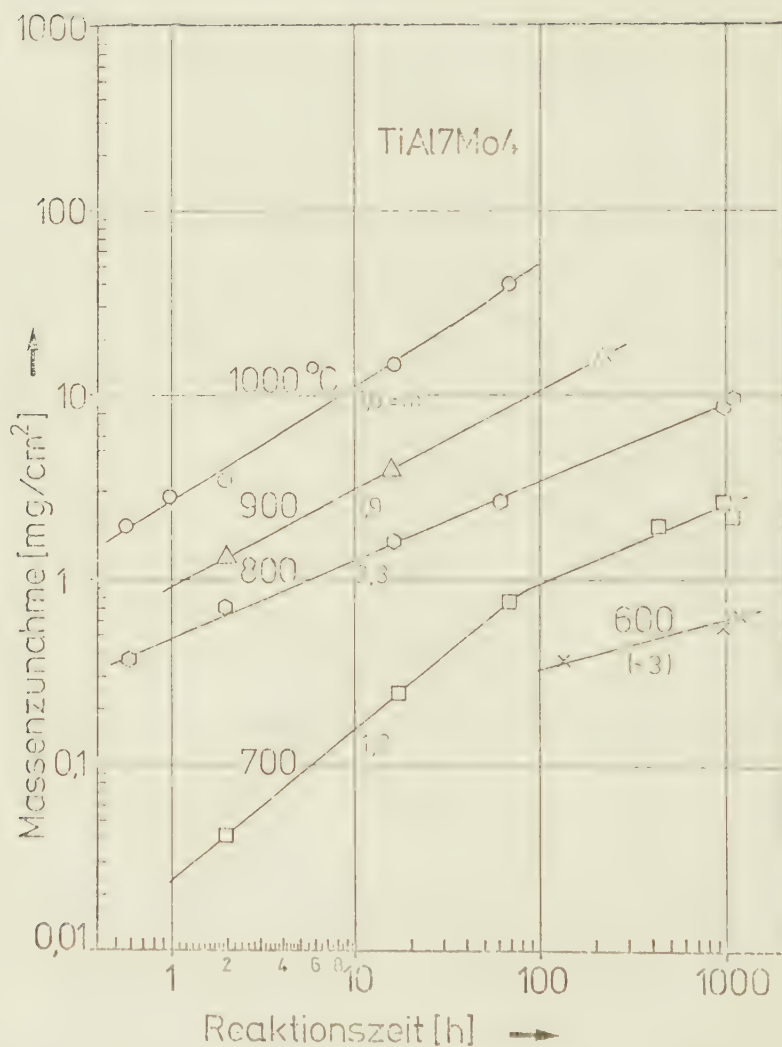


ABB. 16

MASSENZUNAHME VON TiAl₇Mo₄ ALS FUNKTION VON ZEIT UND TEMPERATUR

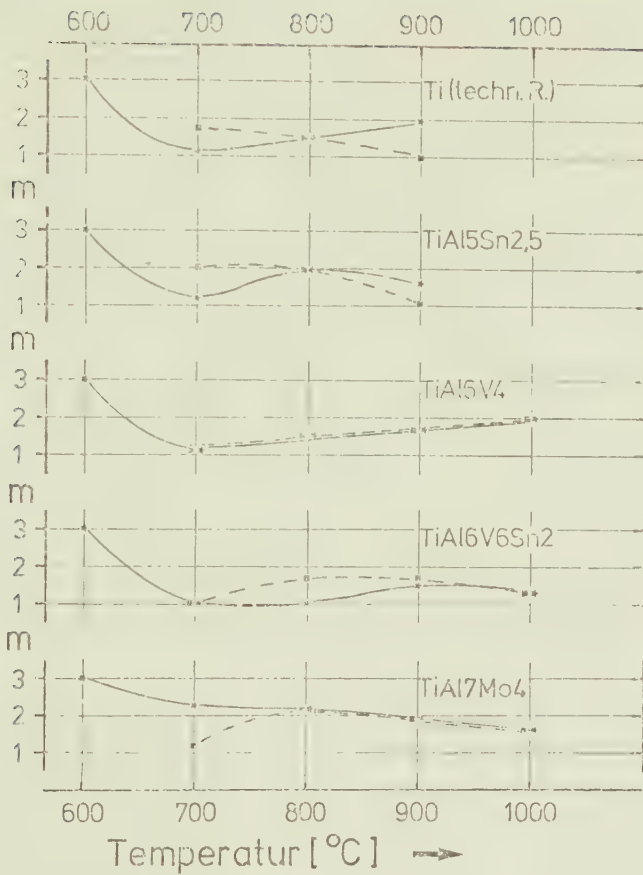


ABB. 17

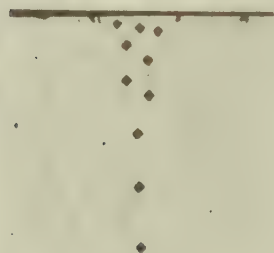
TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON m (s.S. 17) FÜR KURZE (GESTRICHELT) UND LÄNGERE (DURCHGEZOGEN) REAKTIONSZEITEN MIT LUFT



TITAN (TECHN. REINHEIT)



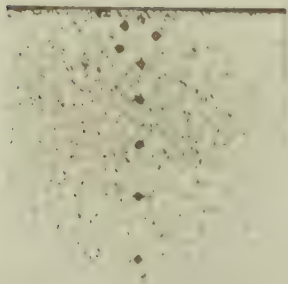
TIAL5SN2.5



TIAL6V4



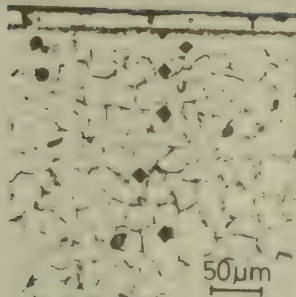
TIAL6V6SN2



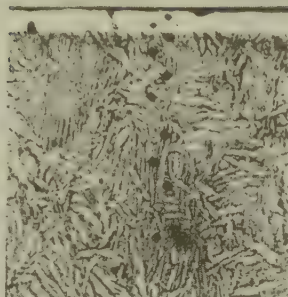
TIAL7MC4

ABB. 18

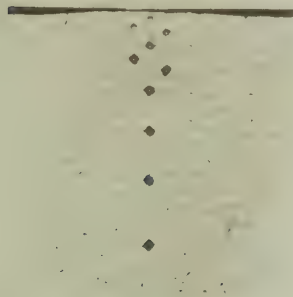
GEFÜGE DER
DIFFUSIONSZONE NACH
0,5-STÜNDIGER
OXIDATION BEI 800 °C



TITAN (TECHN. REINHEIT)



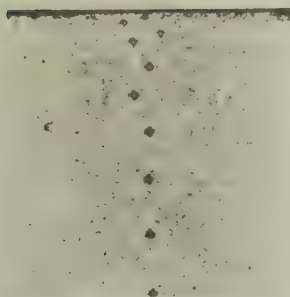
TIAL5SN2.5



TIAL6V4



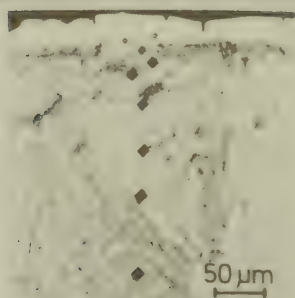
TIAL6V6SN2



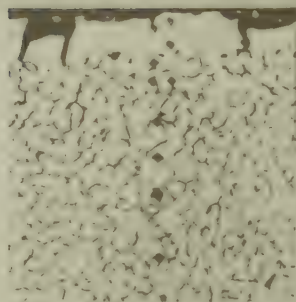
TIAL7M04

ABB. 19

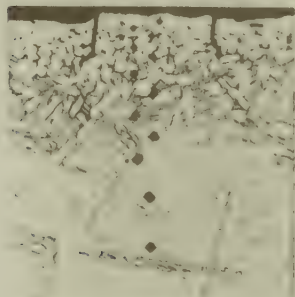
GEFÜGE DER
DIFFUSIONSZONE NACH
0,5-STÜNDIGER
OXIDATION BEI 900 °C



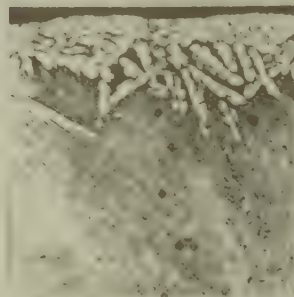
TITAN (TECHN. REINHEIT)



TIAL5SN2,5



TIAL6V4



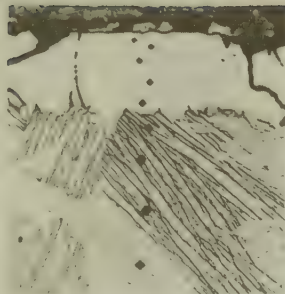
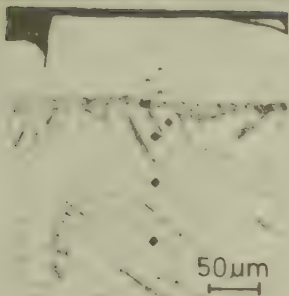
TIAL6V6SN2



TIAL7MO4

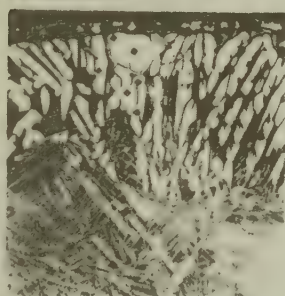
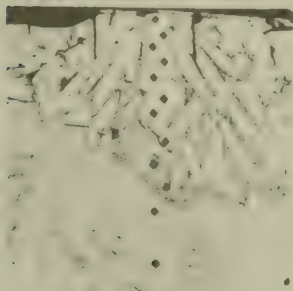
ABB. 20

GEFÜGE DER
DIFFUSIONSZONE NACH
0,5-STÜNDIGER
OXIDATION BEI 1000 °C



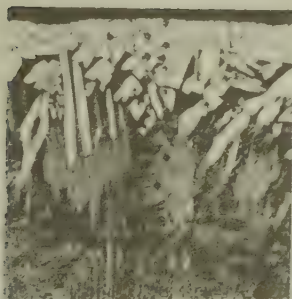
TITAN (TECHN. REINHEIT)

TIAL5SN2,5



TIAL6V4

TIAL6V6SN2



TIAL7MO4

ABB. 21

GEFÜGE DER
DIFFUSIONSZONE NACH
0,5-STÜNDIGER
OXIDATION BEI 1100 °C

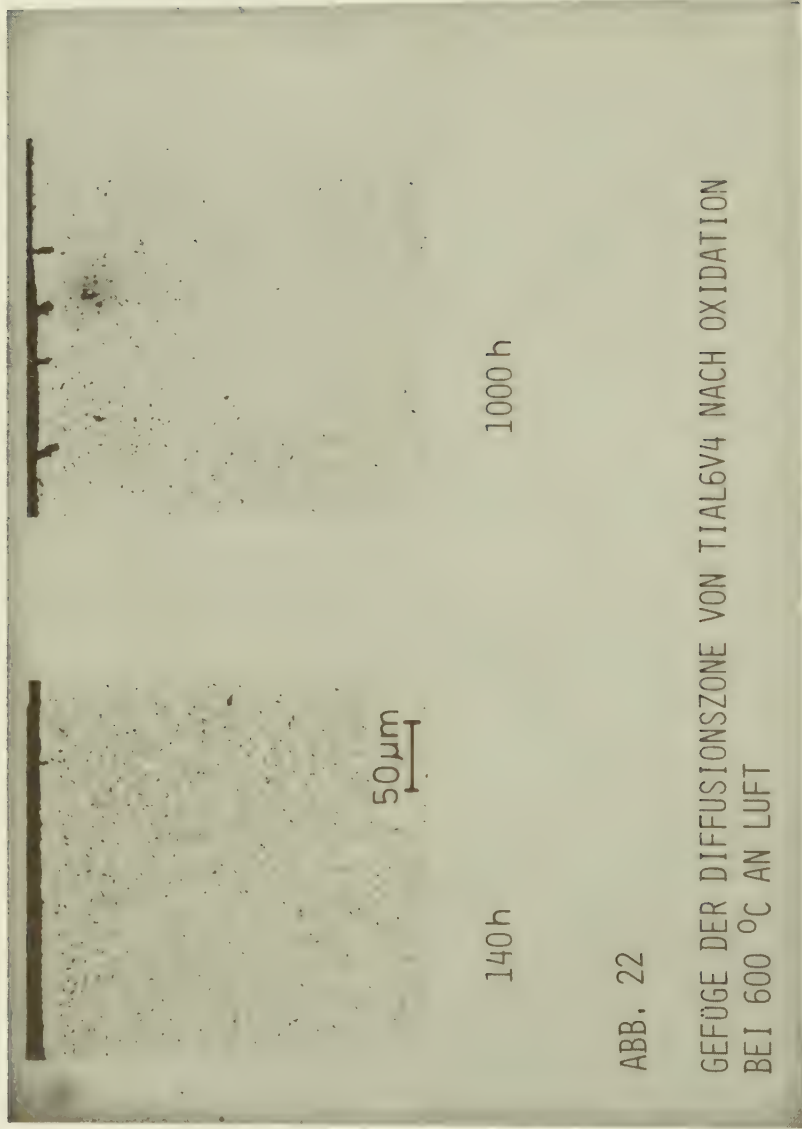
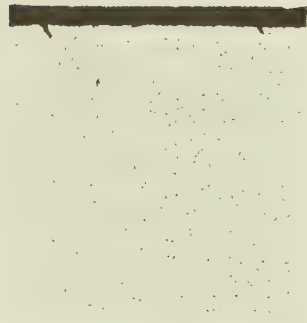


ABB. 22

GEFÜGE DER DIFFUSIONSZONE VON TIAL6V4 NACH OXIDATION
BEI 600 °C AN LUFT



2 h



16,5 h



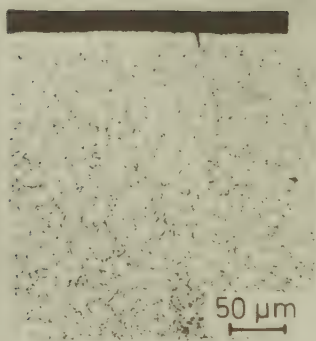
360 h



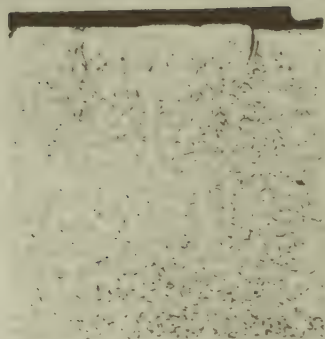
1000 h

ABB. 23

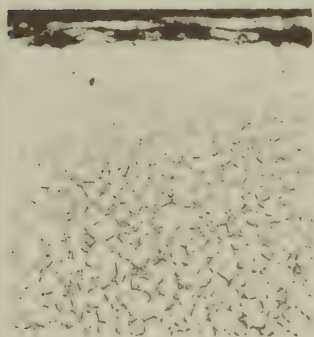
GEFÜGE DER DIFFUSIONSZONE VON TIAL6V4 NACH OXIDATION
BEI 700 °C AN LUFT



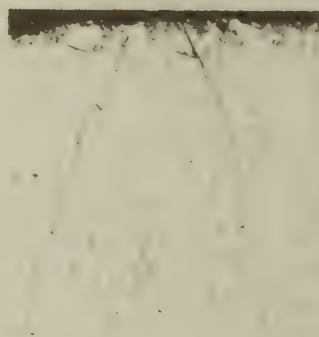
2h



17h



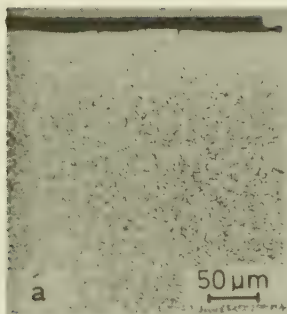
214h



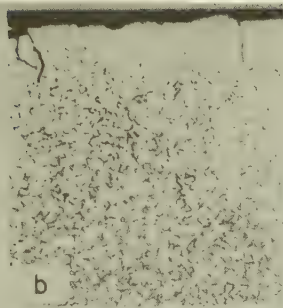
1080h

ABB. 24

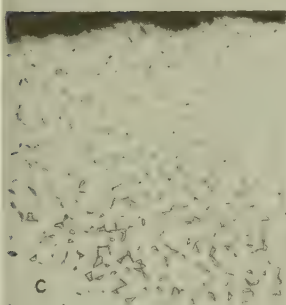
GEFÜGE DER DIFFUSIONSZONE VON TIAL6V4 NACH OXIDATION
BEI 800 °C AN LUFT



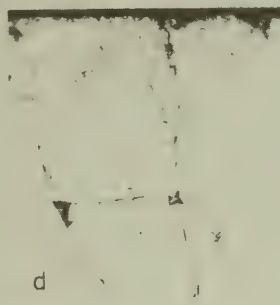
2 h



23 h



213 h



1080 h

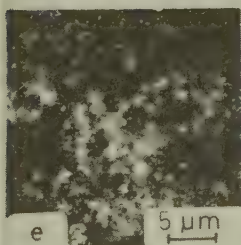
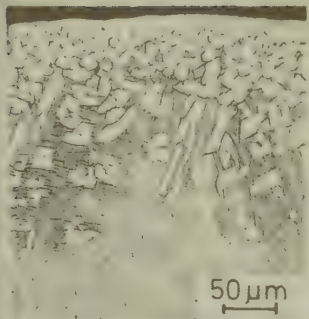


ABB. 25 a-e

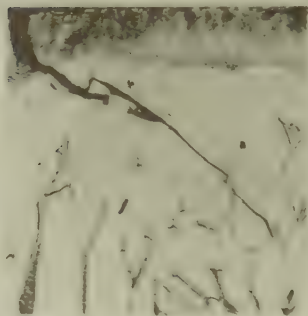
a-d GEFOGE DER DIFFUSIONSZONE
VON TIAL6V4 NACH OXIDATION

(a 2 ; b 23 ; c 213 ; d 1080 h)
BEI 900° C AN LUFT

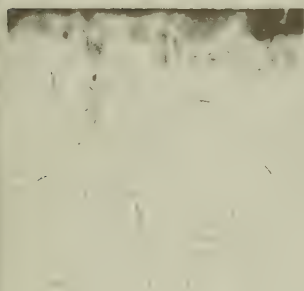
e VERLAUF EINES RISSES AN DER
OBERFLÄCHE DER DIFFUSIONSZONE
PARALLEL ZUR ZYLINDERACHSE
DER PROBE b (OXID ABGEFALLEN)



1h



17h



70.5h

ABB. 26

GEFÜGE DER DIFFUSIONSZONE VON TIAL6V4 NACH OXIDATION
BEI 1000 °C AN LUFT

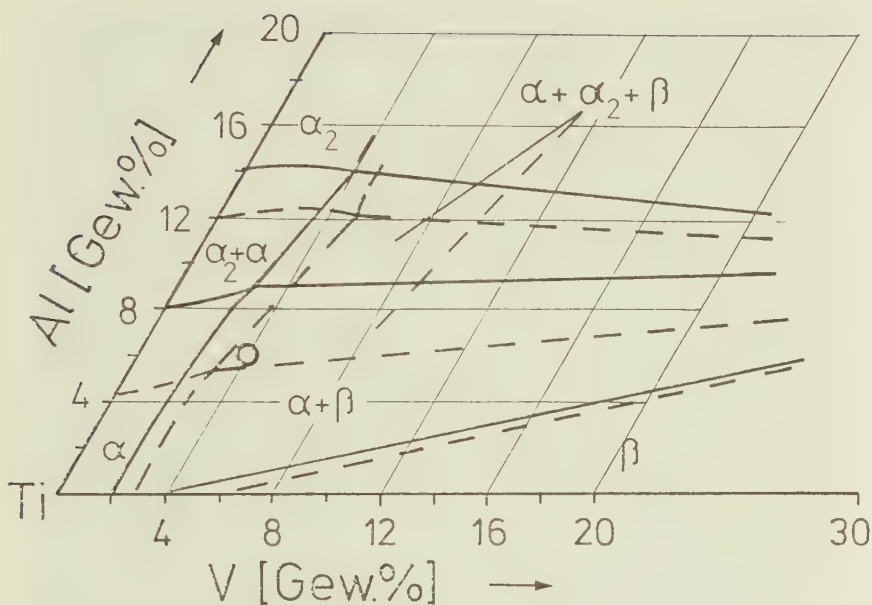
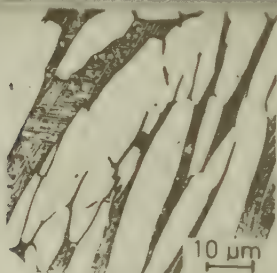
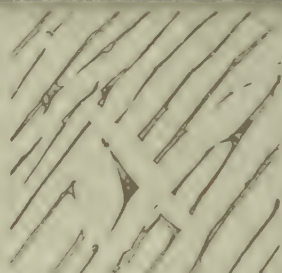


ABB. 27

EINFLUSS EINES ZUSATZES VON SAUERSTOFF AUF DIE PHASENGLEICHGEWICHTE IM SYSTEM TI-AL-V BEI 800° C
 DURCHGEZOGENE LINIEN GERINGER SAUERSTOFFGEHALT (< 0,2 GEW. %) NACH KORNILOV UND VOLKAVA 1968
 GESTRICHELTE LINIEN 4,2 GEW. % SAUERSTOFF (HYPOTETISCH)
 ○ LAGE DER LEGIERUNG TIAL6V4



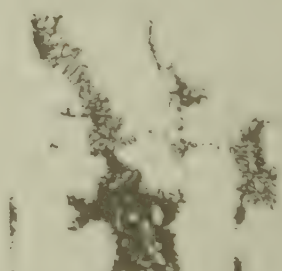
0,65 GEW. %



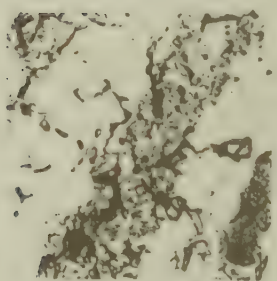
1,8 GEW. %



4,2 GEW. %



7,4 GEW. %



13,9 GEW. %

ABB. 28

GEFOGE VON TIAL6V4 MIT
VERSCHIEDENEN ZUSATZEN
AN SAUERSTOFF

(1h / 1200 °C $\xrightarrow[MIN]{50}$ 3h / 900°/L)

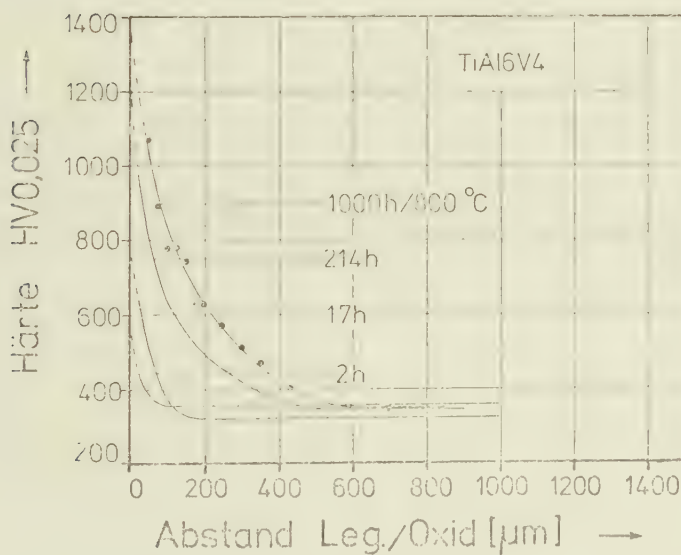
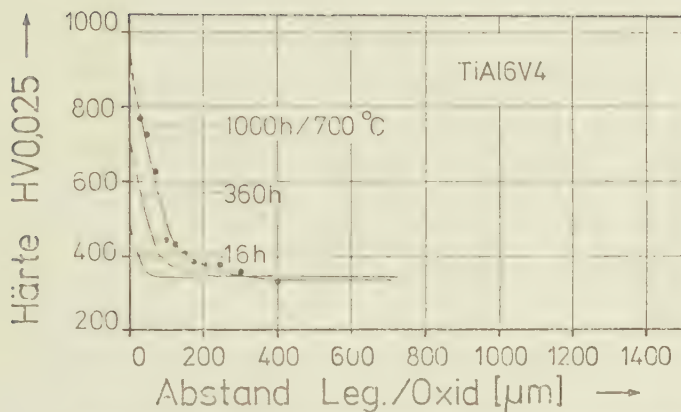


ABB. 29

HÄRTEPROFILE DER DIFFUSIONSZONE VON TIAL6V4 NACH
OXIDATION AN LUFT VON 700 UND 800° C

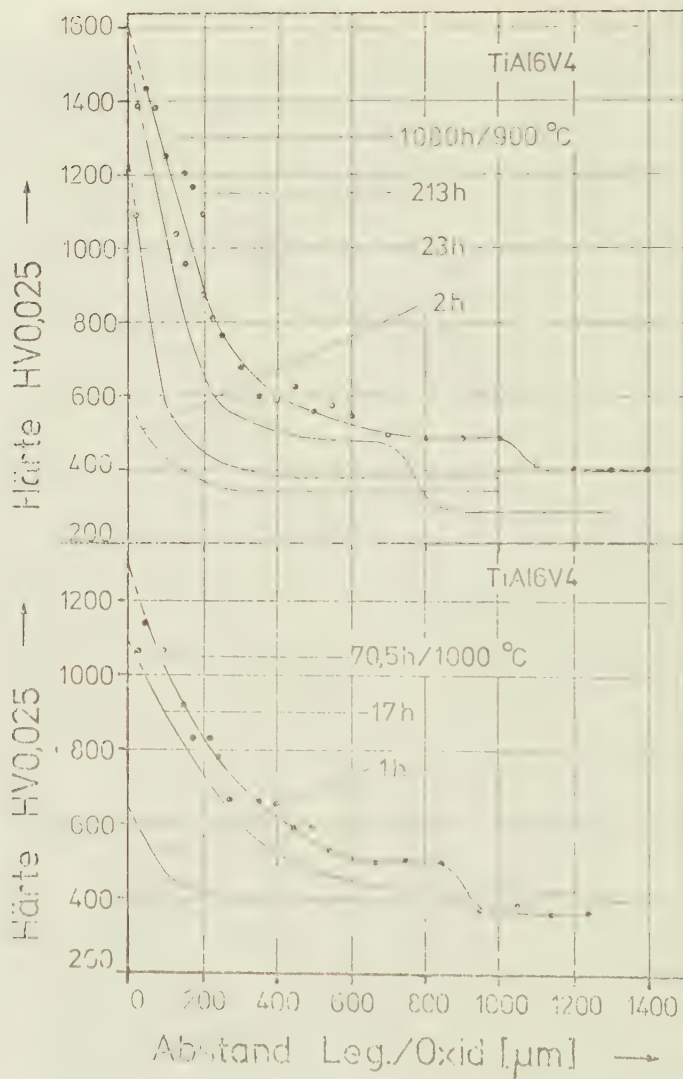


ABB. 30

HÄRTEPROFILE DER DIFFUSIONSZONE VON TiAl6V4 NACH
OXIDATION AN LUFT VON 900 UND 1000° C

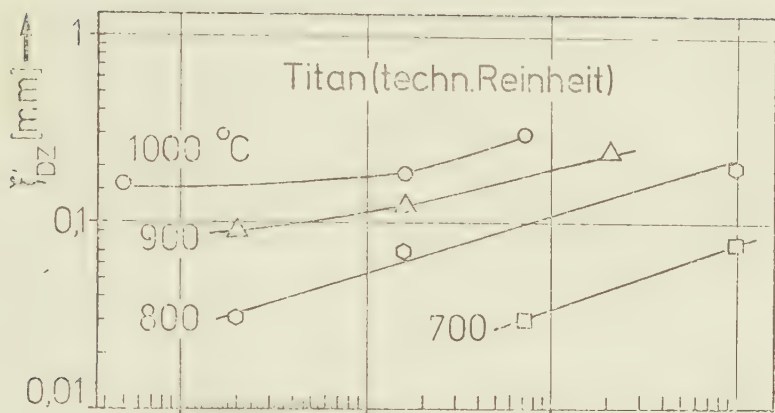


ABB. 31

AUSDEHNUNG ξ'_{DZ} DER DIFFUSIONSZONE VON TI NACH OXIDATION AN LUFT ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR
 ξ'_{DZ} ABSTAND VON DER GRENZFLÄCHE OXID/LEGIERUNG BIS ZU DER FLÄCHE, AN DER DIE MIKROHÄRTE HV 0,025 50 HÄRTEEINHEITEN ÜBER DER KERHÄRTE LIEGT

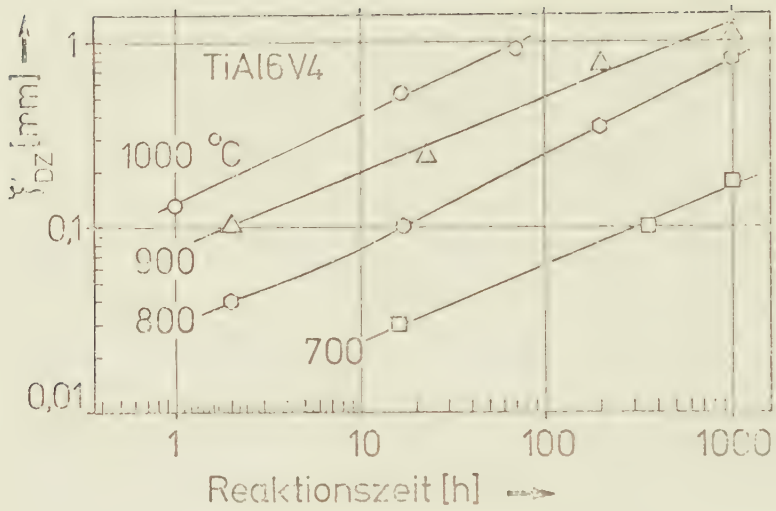


ABB. 32

AUSDEHNUNG δ'_{DZ} DER DIFFUSIONSZONE VON TiAl6V4 NACH
OXIDATION AN LUFT ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR

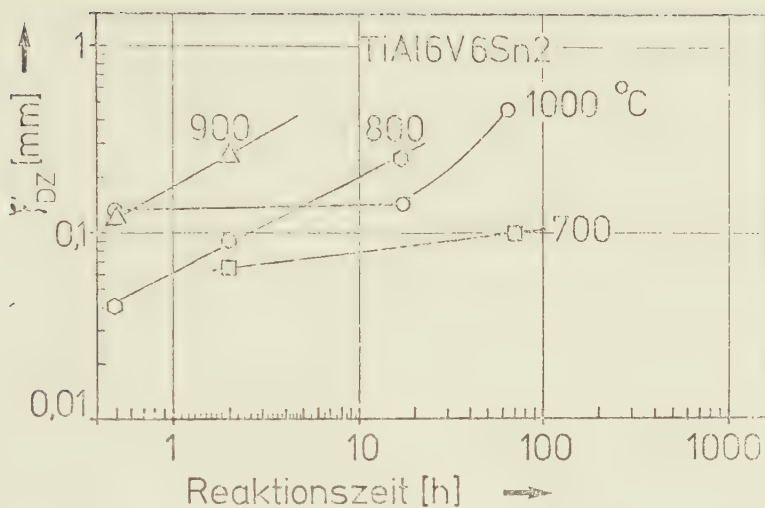


ABB. 33

AUSDEHNUNG ξ'_{DZ} DER DIFFUSIONSZONE VON T1Al6V6Sn2 NACH
OXIDATION AN LUFT ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR

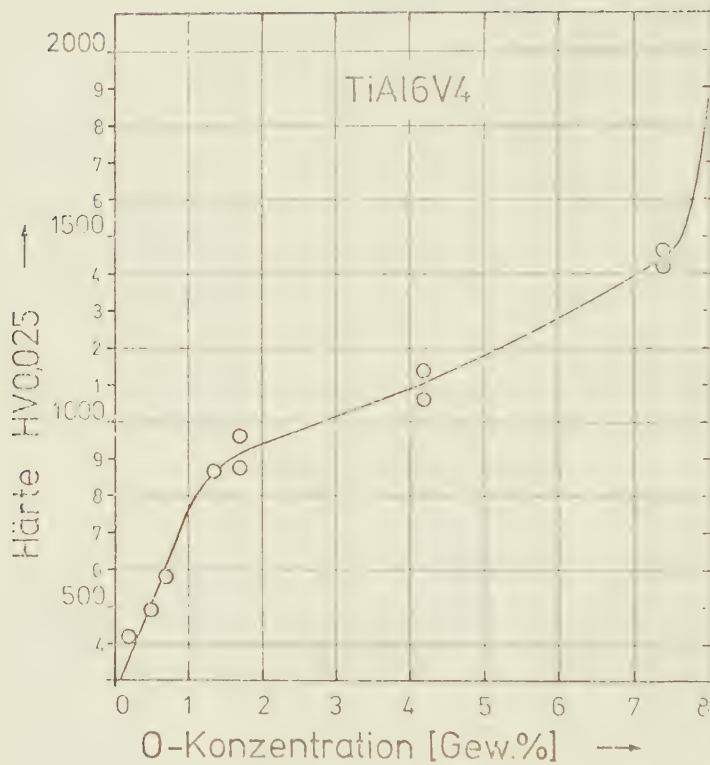


ABB. 34

HÄRTE HV 0,025 DER α -PHASE DER LEGIERUNG TiAl6V4
ALS FUNKTION DER SAUERSTOFFKONZENTRATION

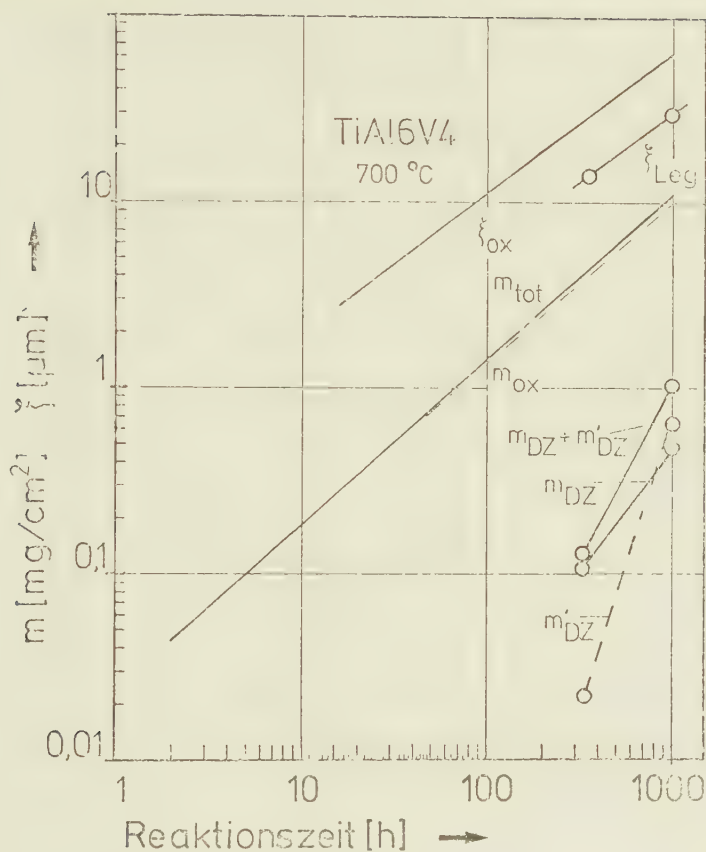


ABB. 35

GESAMTMASSENZUNAHME m_{tot} , IN DER DIFFUSIONSZONE ZUR ZEIT
 GELÖSTER SAUERSTOFF m_{DZ} , m'_{DZ} MASSE DES IN FRÜHEREN DIF-
 FUSIONSZONEN GELÖSTEN UND MIT m_{DZ} NICHT ERFASSTEN SAUER-
 STOFFS, INSGESAMT GELÖSTER SAUERSTOFF $m_{DZ} + m'_{DZ}$, DICKE
 DES OXIDS ξ_{ox} UND MASSE DES OXIDS m_{ox} , DICKE DES OXIDIER-
 TEN ANTEILS DER LEGIERUNG ξ_{Leg} DURCH OXIDATION DER LEGIE-
 RUNG TiAl6V4 AN LUFT VON 700 °C ALS FUNKTION DER REAKTIONS-
 ZEIT

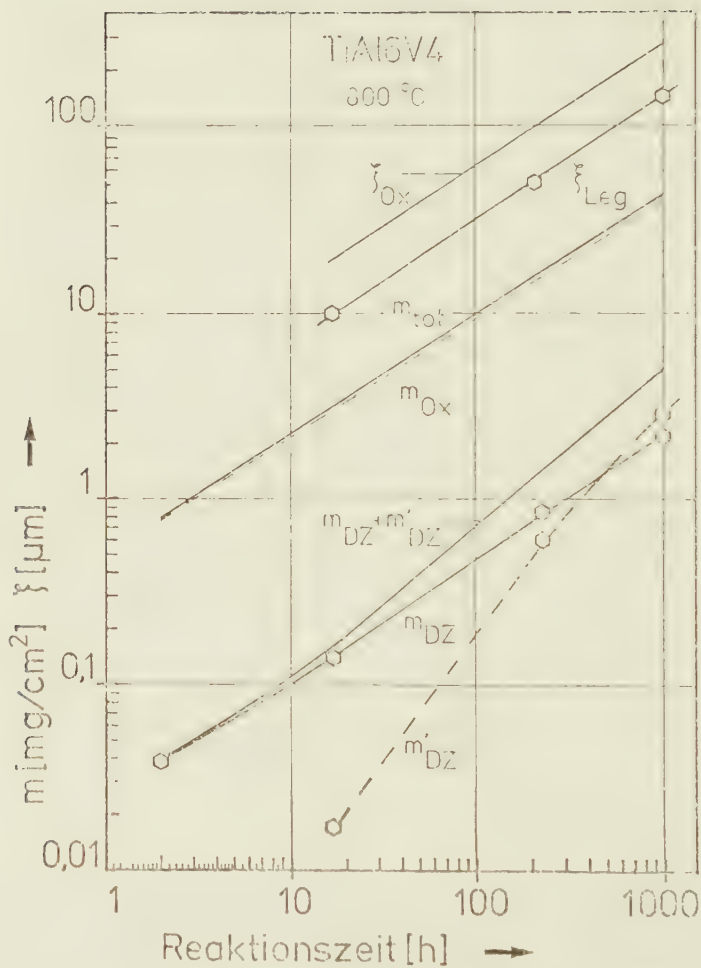


ABB. 36

GLEICHE DARSTELLUNG WIE IN ABB. 35, JEDOCH FÜR EINE REAKTIONSTEMPERATUR VON 800°C

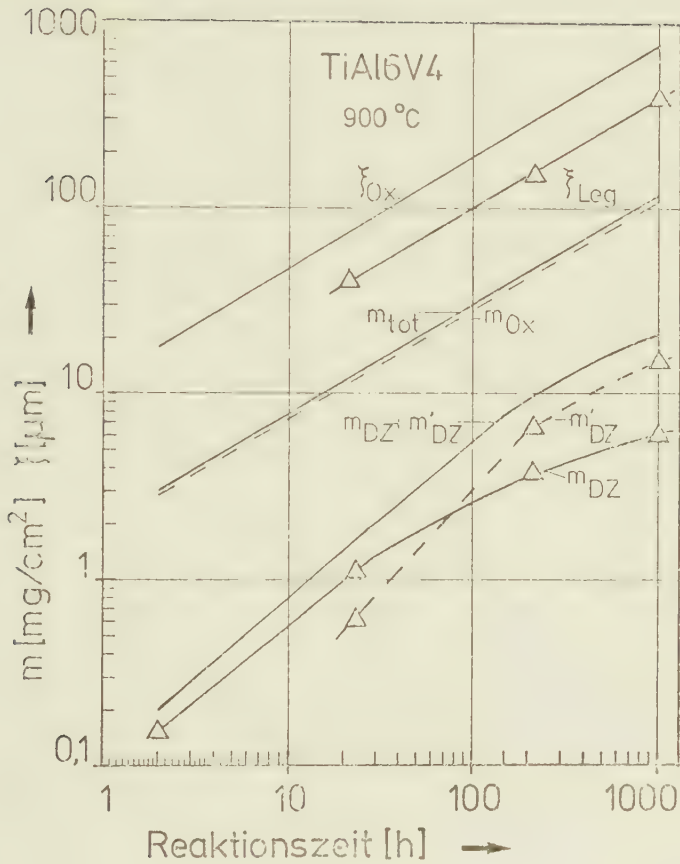


ABB. 37

GLEICHE DARSTELLUNG WIE IN ABB. 35, JEDOCH FÜR EINE REAKTIONSTEMPERATUR VON 900° C

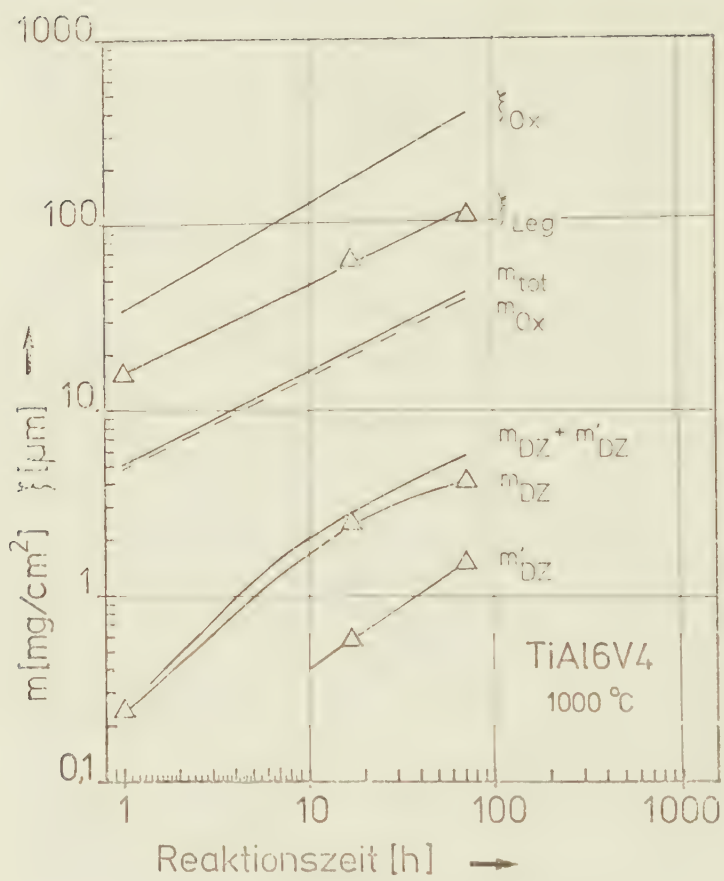


ABB. 38

GLEICHE DARSTELLUNG WIE IN ABB. 35, JEDOCH FÜR EINE REAKTIONSTEMPERATUR VON 1000°C

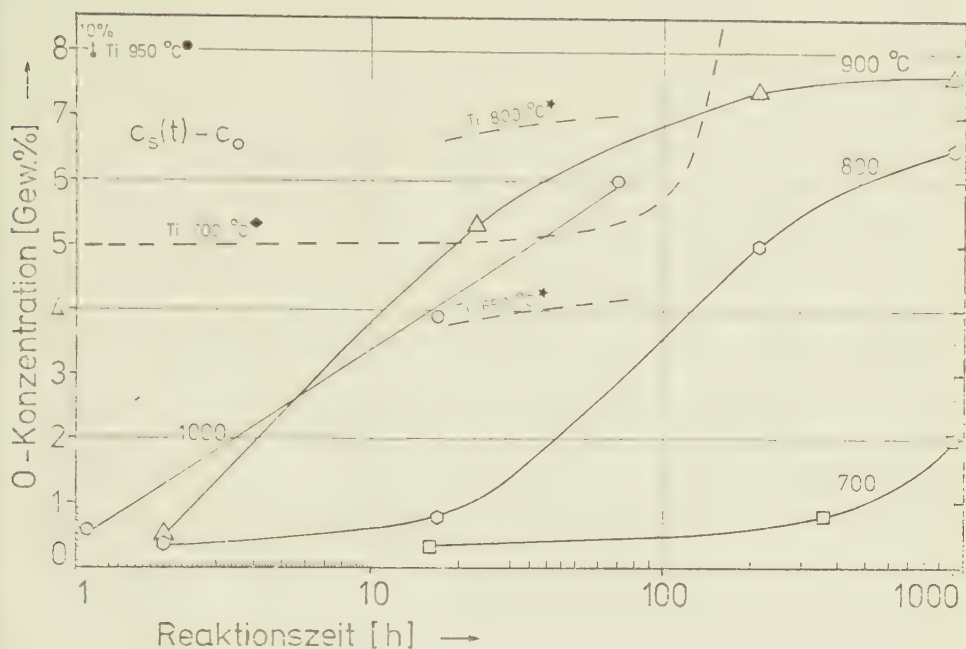


ABB. 39

SAUERSTOFFKONZENTRATION AN DER GRENZFLÄCHE LEGIERUNG/OXID ALS
FUNKTION VON ZEIT UND TEMPERATUR

○△○□ ABGESCHÄTZT FÜR TIAL6V4 IN DIESER ARBEIT

- * JENKINS 1953
- ◆ HURLEN 1960
- KOFSTAD U. A. 1961

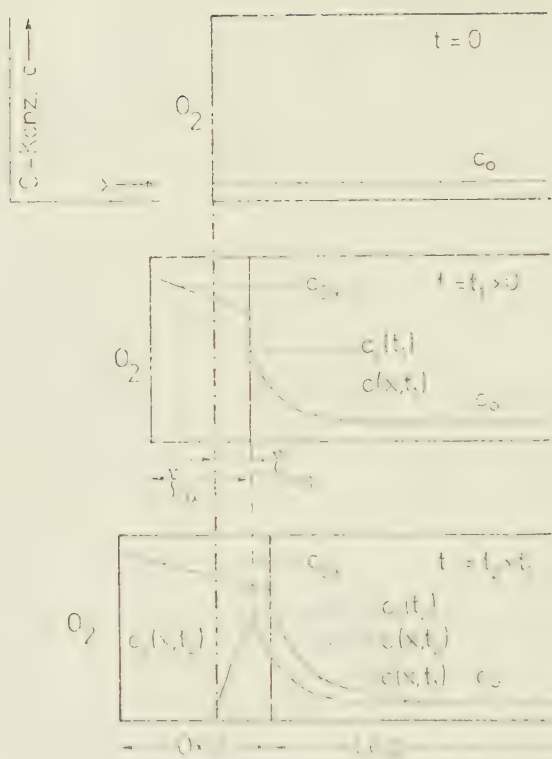


ABB. 40

SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERLAUFS DER SAUERSTOFFKONZENTRATION NACH DEN REAKTIONSZEITEN $t = 0, t = t_1 > 0$ UND $t = t_2 > t_1$

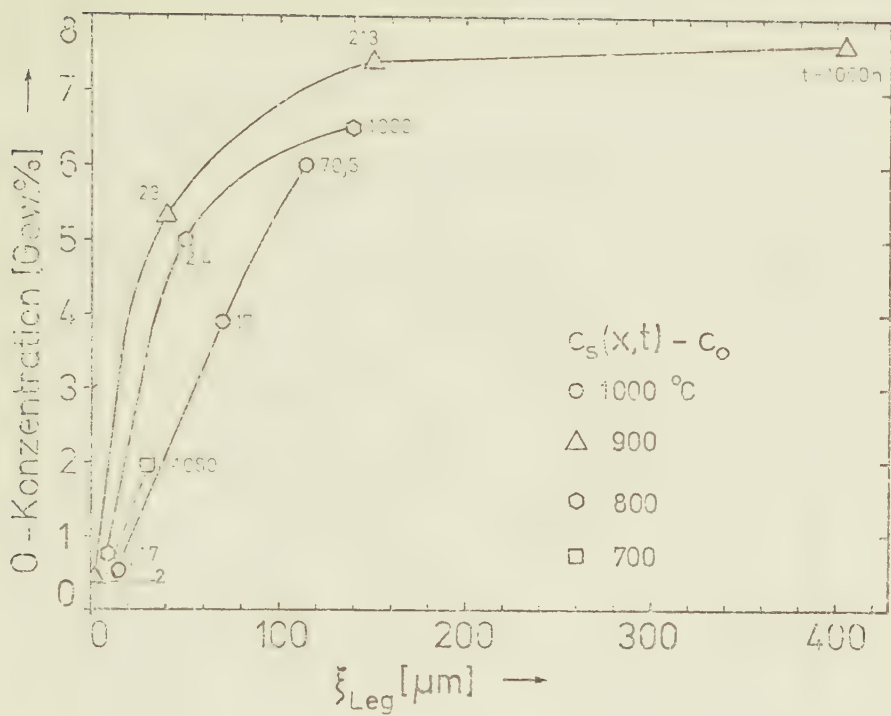


ABB. 41

$C_s(x,) - C_0$ ALS FUNTKION VON x
BEZEICHNUNGEN SIEHE ABB. 40

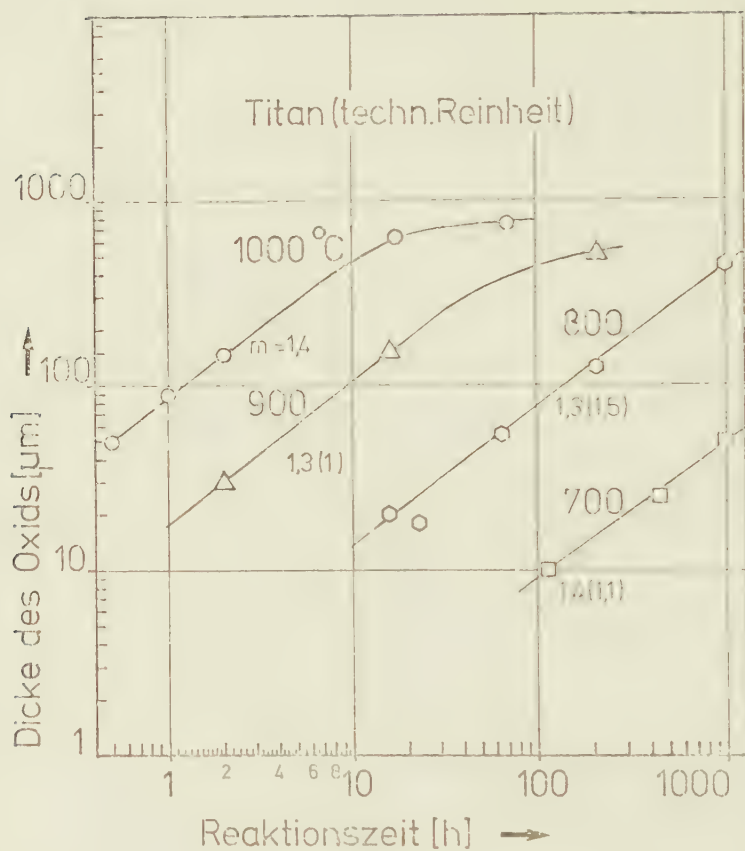


ABB. 42

DICKE DES OXIDS AUF TITAN TECHNISCHER REINHEIT NACH
 OXIDATION AN LUFT ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR
 m REZIPROKER WERT DER MITTLEREN STEIGUNG
 () ENTSPRECHENDER WERT FÜR KURVEN DER ABB. 12

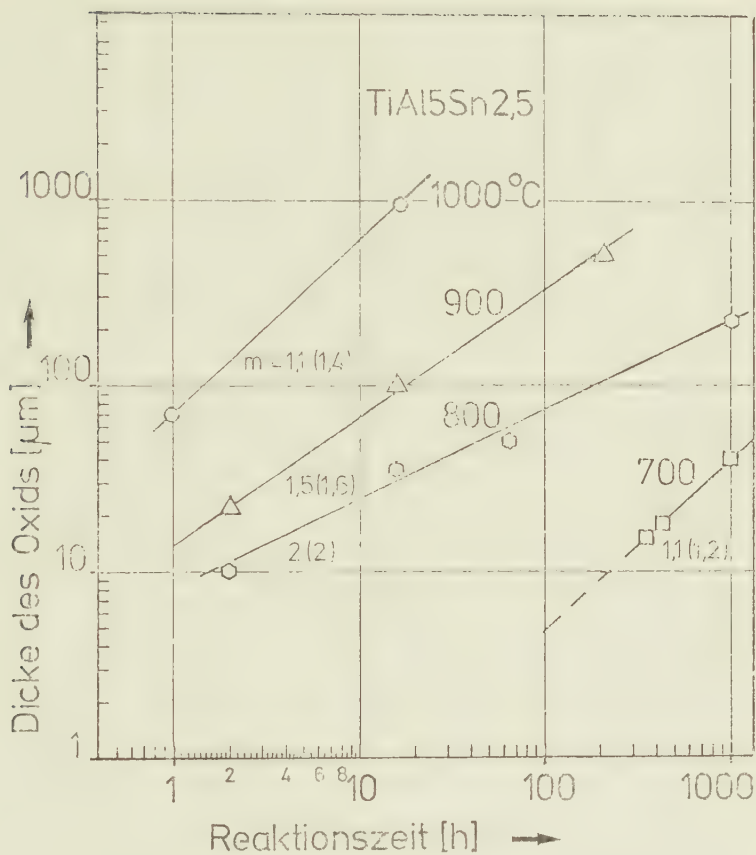


ABB. 43

DICKE DES OXIDS AUF TiAl₅Sn_{2,5} NACH OXIDATION AN LUFT
ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR

m REZIPROKER WERT DER MITTLEREN STEIGUNG

() ENTSPRECHENDER WERT FÜR KURVEN DER ABB. 13

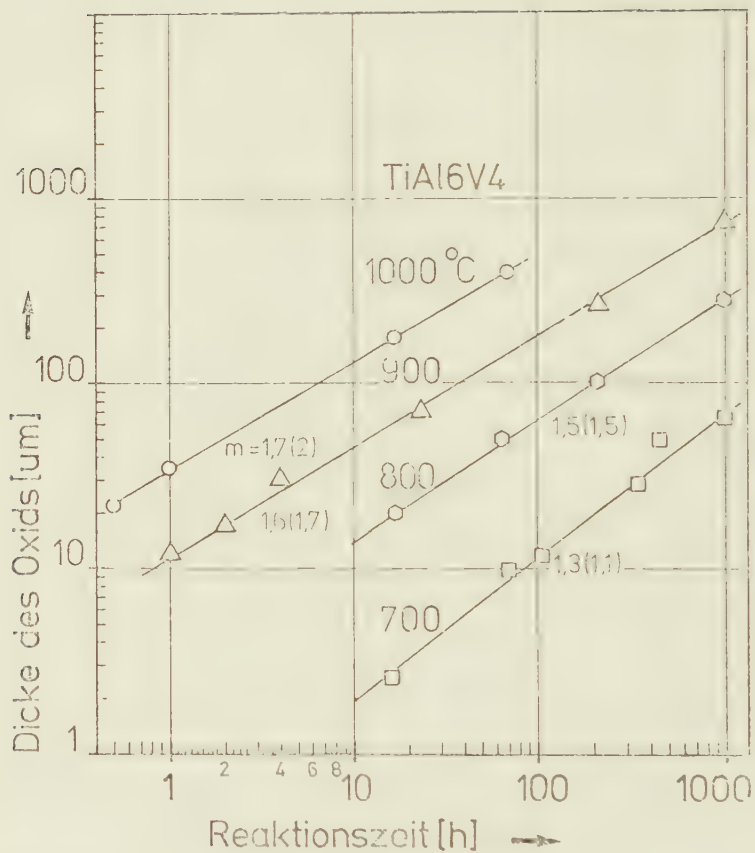


ABB. 44

DICKE DES OXIDS AUF TIAL6V4 NACH OXIDATION AN LUFT
ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR

m REZIPROKER WERT DER MITTLEREN STEIGUNG

() ENTSPRECHENDER WERT FÜR KURVEN DER ABB. 14

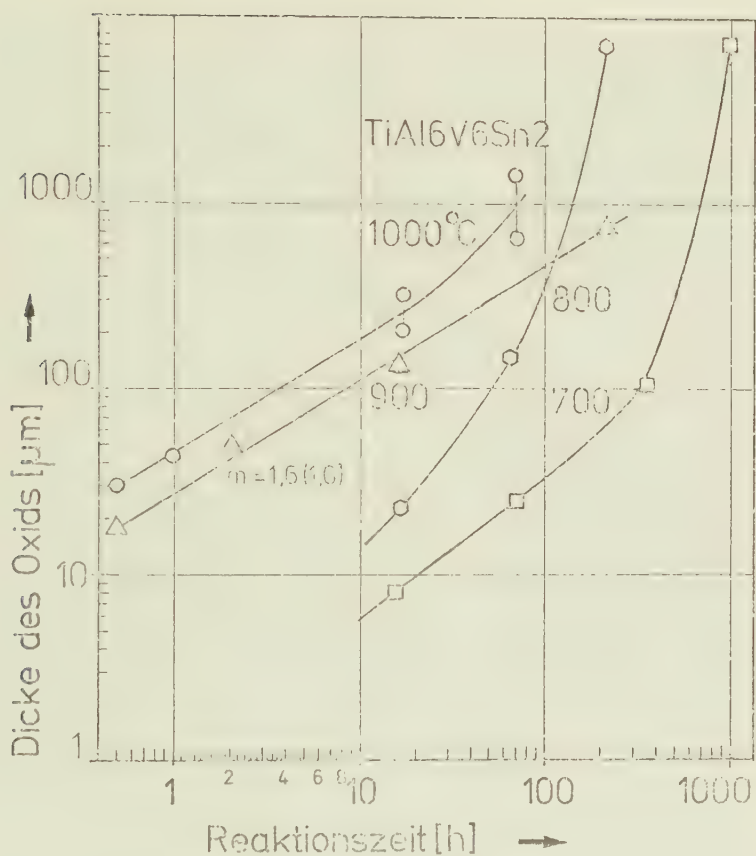


ABB. 45

DICKE DES OXIDS AUF TIAL6V6SN2 NACH OXIDATION AN LUFT
ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR

m REZIPROKER WERT DER MITTLEREN STEIGUNG

() ENTSPRECHENDER WERT FÜR KURVEN DER ABB. 15

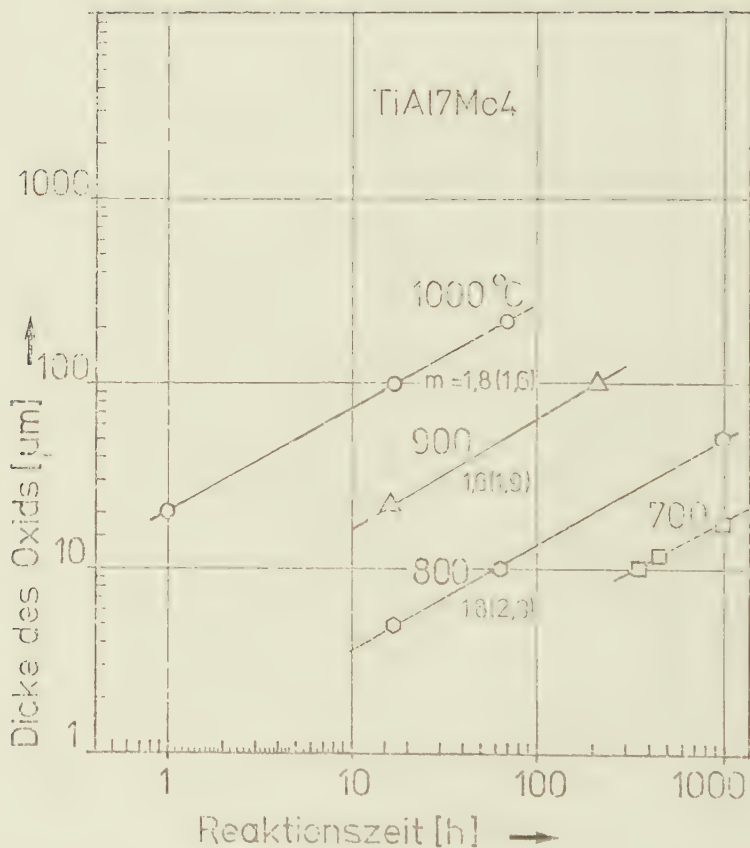
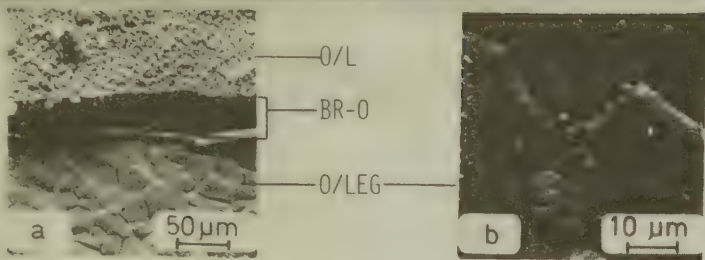


ABB. 46

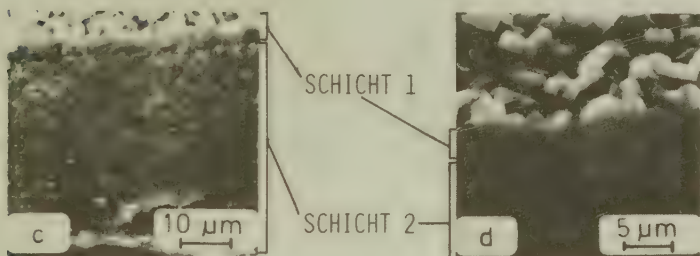
DICKE DES OXIDS AUF TiAl_7Mo_4 NACH OXIDATION AN LUFT
ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR

m REZIPROKER WERT DER MITTLEREN STEIGUNG

() ENTSPRECHENDER WERT FÜR KURVEN DER ABB. 16



GRENZFLÄCHE OXID/LEG.



GRENZFLÄCHE OXID/LUFT UND BRUCHFLÄCHE DES OXIDS SENK-
RECHT ZUR OBERFLÄCHE

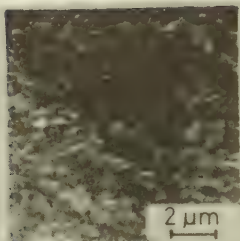
ABB. 47 a-d

OXID AUF TITAN TECHNISCHER REINHEIT NACH 1080-STÜNDIGER
OXIDATION BEI 700 °C AN LUFT

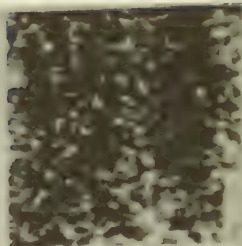
O/L GRENZFLÄCHE OXID/LUFT

O/LEG GRENZFLÄCHE OXID/LEGIERUNG

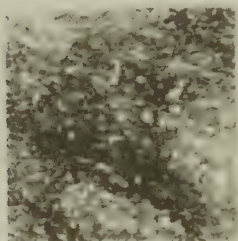
BR-O BRUCHFLÄCHE DES OXIDS



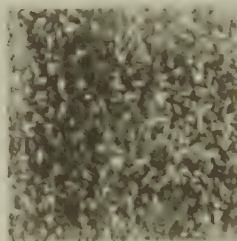
TITAN TECHN. REINH.



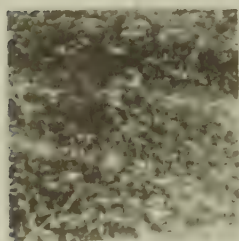
TIAL5SN2,5



TIAL6V4



TIAL6V6SN2



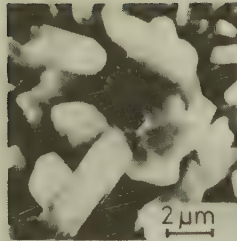
TIAL7MO4

ABB. 48

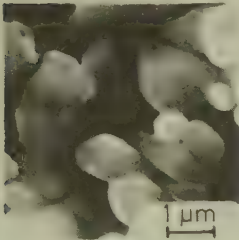
OXIDOBERFLÄCHE NACH 5800-STÜNDIGER OXIDATION BEI
500 °C AN LUFT



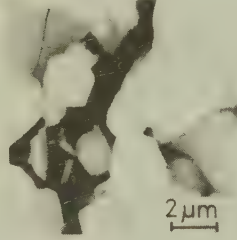
TITAN TECHN. REINH.



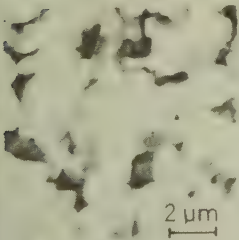
TIAL5SN2,5



TIAL6V4



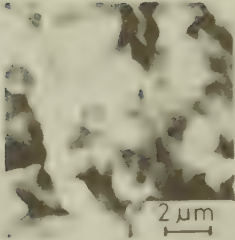
TIAL6V6SN2



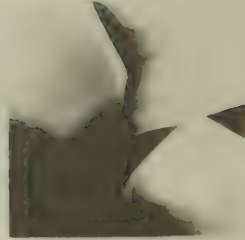
TIAL7M04

ABB. 49

OXIDOBERFLÄCHE NACH 1080-STÜNDIGER OXIDATION BEI
700 °C AN LUFT



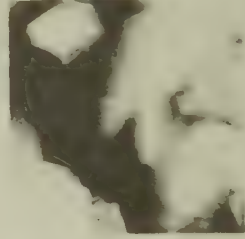
TITAN TECHN. REINH.



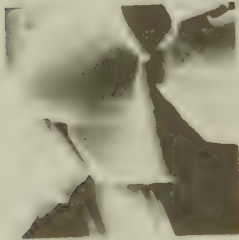
TIAL5SN2,5



TIAL6V4



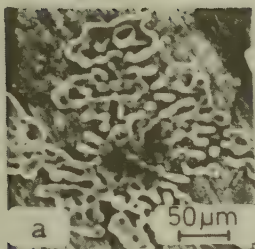
TIAL6V6SN2



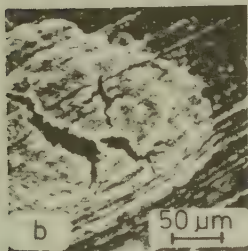
TIAL7MO4

ABB. 50

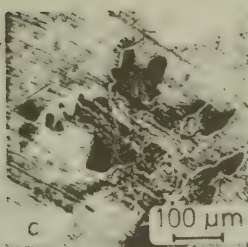
OXIDOBERFLÄCHE NACH 1/2-STÜNDIGER OXIDATION BEI
1100 °C AN LUFT



2. PHASE (V_2O_5)



OXIDAUFBRUCH



OXIDAUFBRUCH MIT 2. PHASE
UM DEN KRATER

ABB. 51a-c

OXIDSCHICHT AUF TIAL6V6SN2 NACH 72-STÜNDIGER
REAKTION BEI 700 °C AN LUFT

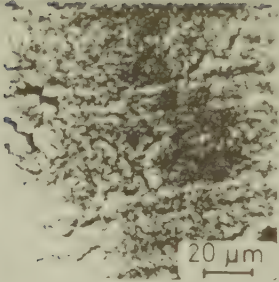


ABB. 52

OXIDOBERFLÄCHE VON TIAL6V6SN2 NACH 360-STÜNDIGER
OXIDATION BEI 700 °C AN LUFT

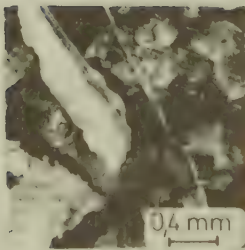


ABB. 53

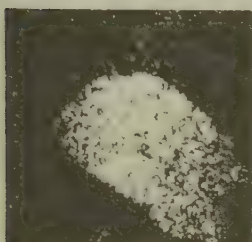
OXIDOBERFLÄCHE VON TIAL6V6SN2 NACH 1080-STÜNDIGER
OXIDATION BEI 700 °C AN LUFT



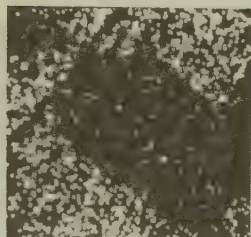
"ZUSAMMENSETZUNG"



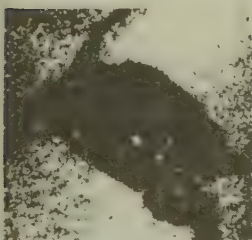
TOPOGRAPHIE



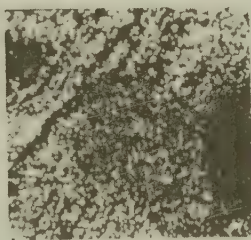
V - K α



AL - K α



TI - K α



O - K α

ABB. 54

MIKRO-RFA DER OXIDOBERFLÄCHE VON T1AL6V6SN2 NACH
360 STUNDEN BEI 700 °C AN LUFT

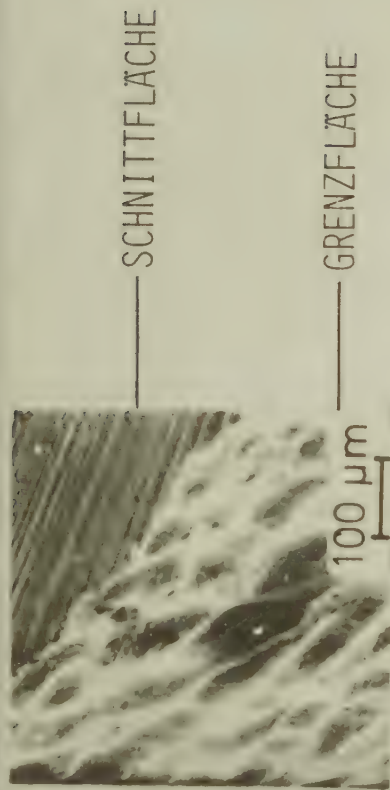
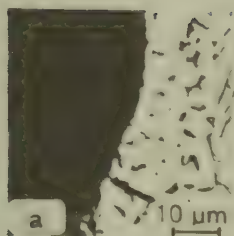
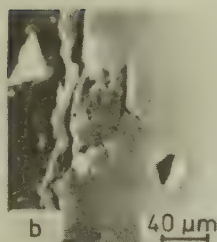


ABB. 55

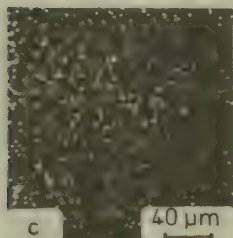
GRENZFLÄCHE LEGIERUNG/OXID VON TIAL6V6SN2 NACH
72-STÜNDIGER OXIDATION BEI 700 °C AN LUFT



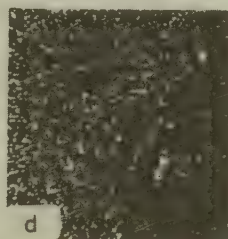
QUERSCHLIFF



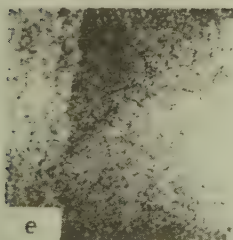
TOPOGRAPHIE



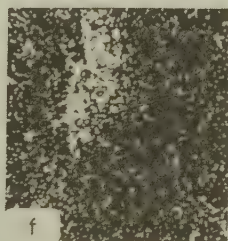
V - $K\alpha$



AL - $K\alpha$



TI - $K\alpha$



O - $K\alpha$

ABB. 56

QUERSCHLIFF (a), TOPOGRAPHIE (b), UND MIKRO-RFA (c-f) DES OXIDS
IN EINER "AUSBEULUNG" DER REAKTIONSFRONT (TIAL6V6SN2 360h/700° C
AN LUFT)

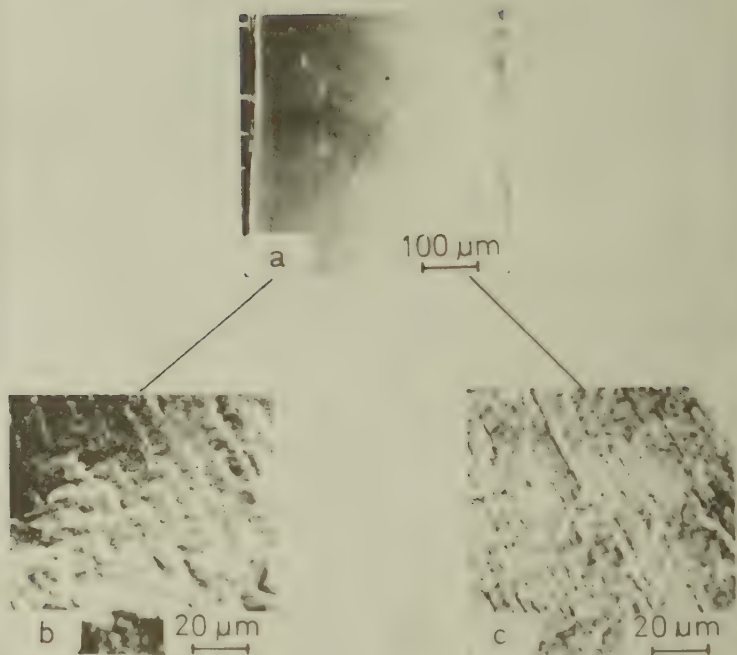


ABB. 57a - c

OXIDSCHICHT VON TITAN TECHNISCHE REINHEIT SENKRECHT
ZUR OBERFLÄCHE NACH 1080-STÜNDIGER OXIDATION BEI
800 °C AN LUFT

a GESAMTE OXIDSCHICHT

b IN DER NÄHE DER GRENZFLÄCHE OXID/LEGIERUNG

c IN DER NÄHE DER GRENZFLÄCHE OXID/LUFT

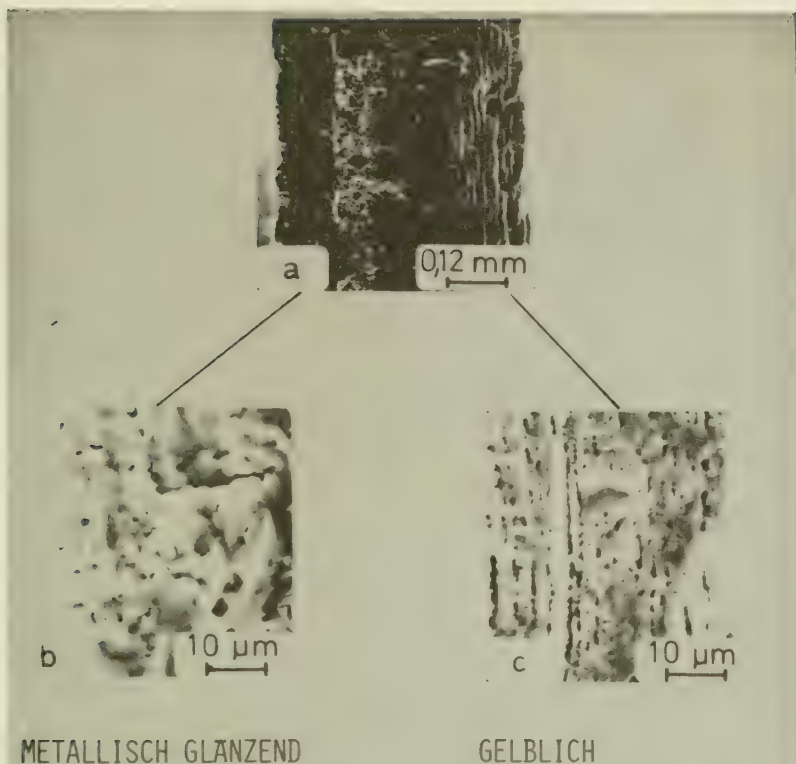


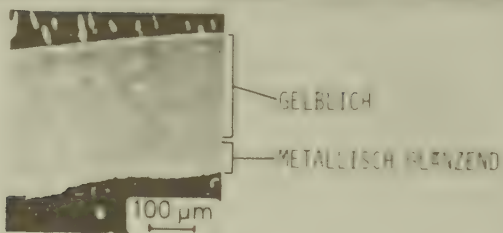
ABB. 58 a-c

OXIDSCHICHT VON TITAN TECHNISCHER REINHEIT SENKRECHT
ZUR OBERFLÄCHE NACH 213-STÜNDIGER OXIDATION BEI
900° C AN LUFT

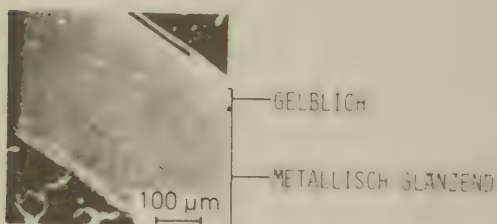
a GESAMTE OXIDSCHICHT

b IN DER NÄHE DER GRENZFLÄCHE OXID/LEGIERUNG

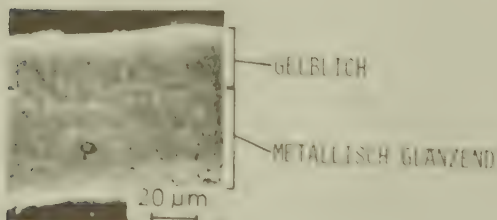
c IN DER NÄHE DER GRENZFLÄCHE OXID/LUFT



17h / 1000 °C



70h / 1000 °C



16h / 1100 °C

Abb. 54

QUERSCHNITTEN VON TITAN TECHNISCHER REINHIT SENKRECHT
ZUR OBERFLÄCHE



ABB. 60

MIKRO-EFA DES OXIDS AUF TITAN TECHNISCHER REINHEIT
NACH 213-STÜNDIGER OXIDATION BEI 900 °C AN LUFT IN
DER NAHE DER GRENZFLÄCHEN LUFT/OXID (BALKEN) UND
OXID/LEGIERUNG (PUNKTE)

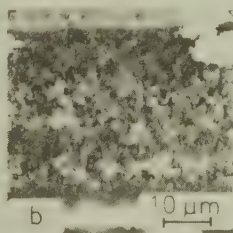
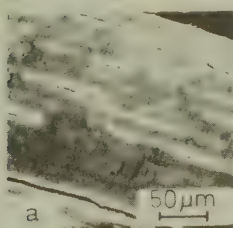
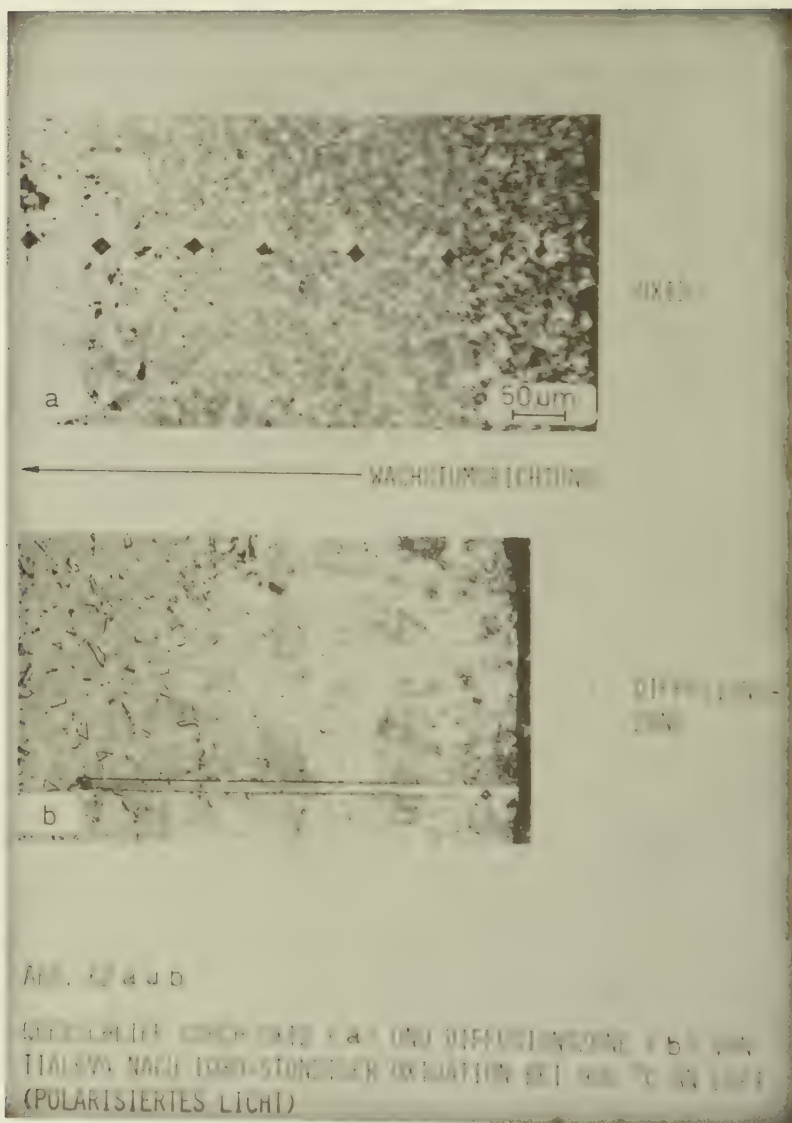


ABB. 61 a u. b

OXIDSCHICHT SENKRECHT ZUR OBERFLÄCHE VON TIA16V4 (a) UND
TIAL7M04 (b) NACH 1080-STÜNDIGER OXIDATION BEI 900 °C
AN LUFT



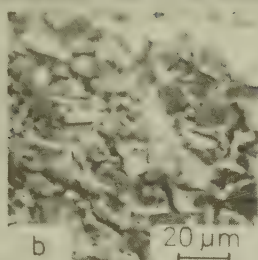
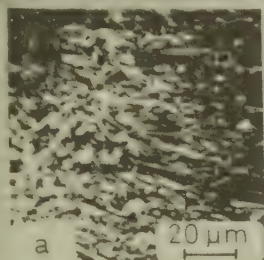


ABB. 63 a-c

OXIDSCHICHT SENKRECHT ZUR OBERFLÄCHE AUF Ti-6Al-4V NACH
1080-STÜNDIGER OXIDATION AN LUFT VON 900 °C

a IN DER NAHE DER GRENZFLÄCHE OXID/LUFT

b IN DER NAHE DER GRENZFLÄCHE OXID/LEGIERUNG

c MIKRO-RFA PUNKTE FÜR a, BALKEN FÜR b

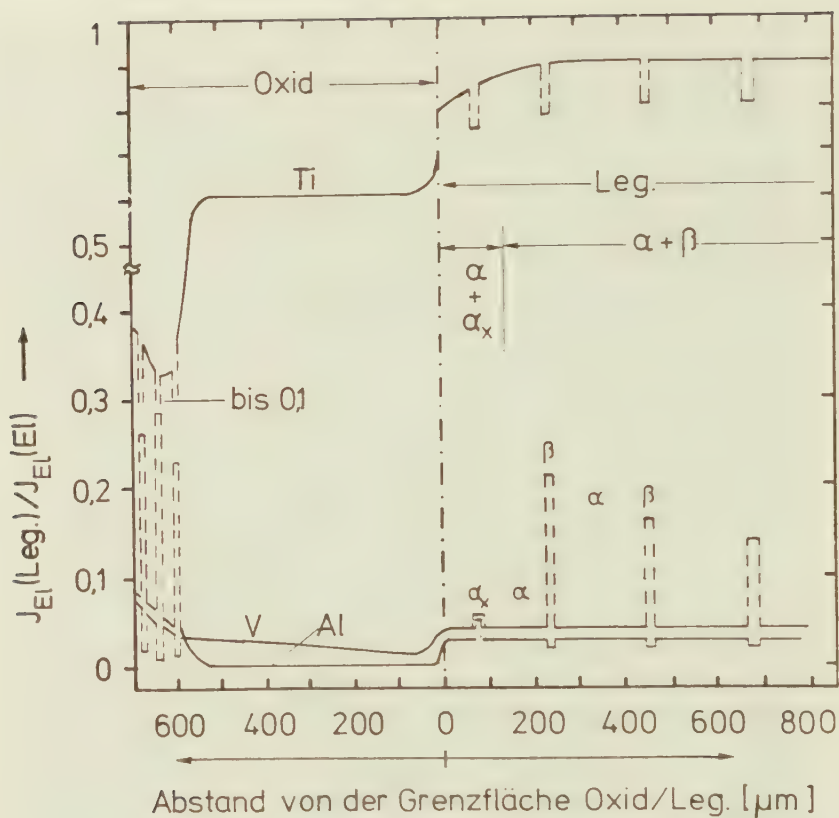


ABB. 64

VERLAUF DER INTENSITÄT DER K α -STRAHLUNG VON TI, V, AL IN DER DIFFUSIONSZONE UND IM OXID VON TIALGV4 NACH 1080-STÜNDIGER OXIDATION BEI 900° C AN LUFT (UNKORRIGIERT)

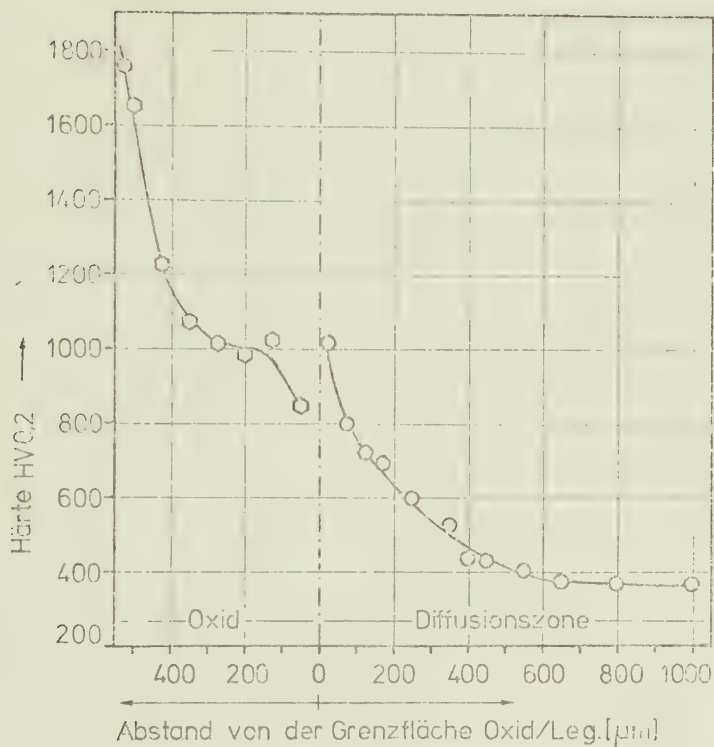
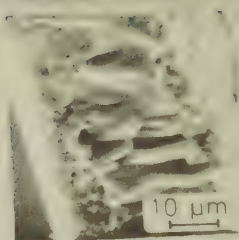


ABB. 65

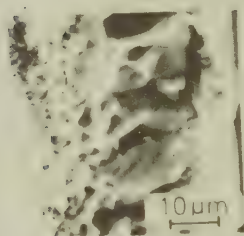
HÄRTEPROFILE (HV 0,2kp/mm²) DER DIFFUSIONSZONE UND DES OXIDS VON TIAL6V4 NACH 1080-STÜNDIGER OXIDATION BEI 900° C



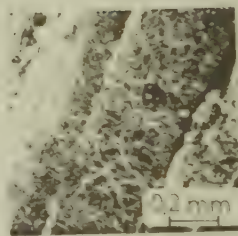
24 h / 800 °C



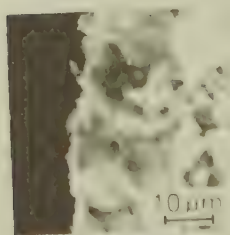
60 h / 800 °C



1 h / 1000 °C



70 h / 1000 °C



0.5 h / 1100 °C

ABB. 66

OXIDATIONEN BEZUGS AUF DIE OBERFLÄCHE AN TITAN-VOX
NACH OXIDATION MIT LUFT VON 800°, 1000° UND 1100 °C

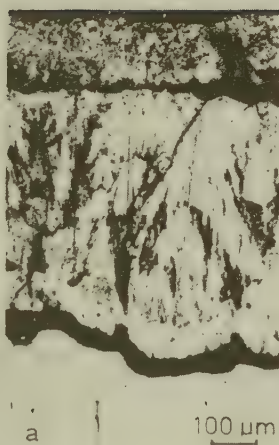
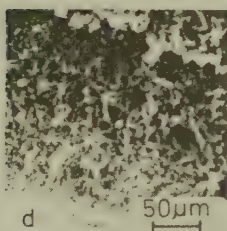
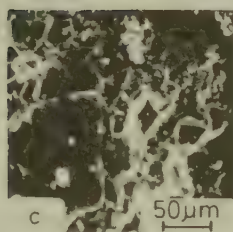
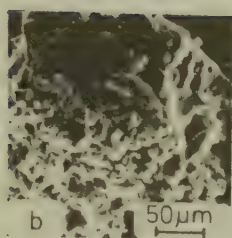


ABB. 67 a-d

OXIDSCHICHT SENKRECHT ZUR OBERFLÄCHE AUF TIAL6V6SN2
NACH 70,5-STÜNDIGER OXIDATION AN LUFT VON 1000 °C

a QUERSCHLIFF, b-d REM - BILDER DER BRUCHFLÄCHE

b AUSSERE SCHICHT, c MITTLERE SCHICHT, d INNERE SCHICHT

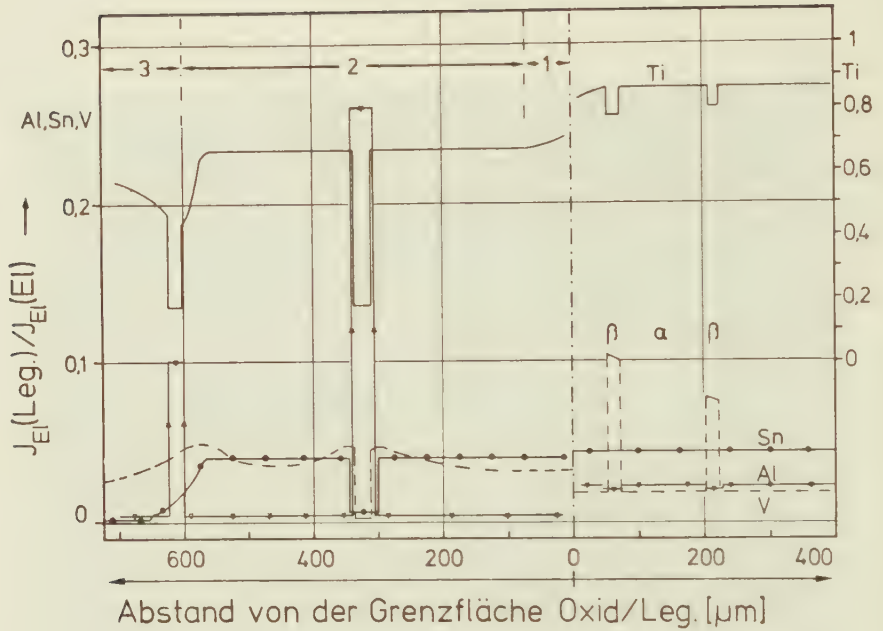


ABB. 68a

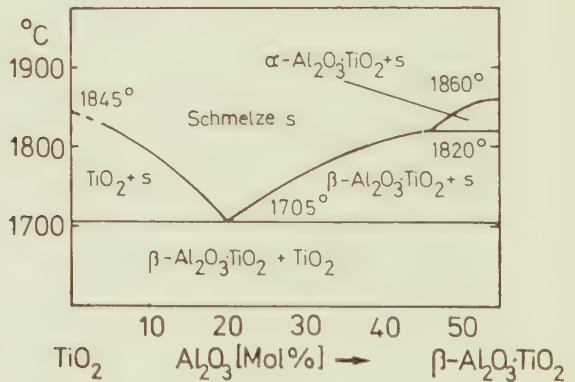


ABB. 68 b

- a VERLAUF DER INTENSITÄT DER K α -STRAHLUNG TI,V,AL UND SN IN DER DIFFUSIONSZONE UND IM OXID VON TIAL6V6SN2 NACH 70,5-STÜNDIGER
 b OXIDATION AN LUFT VON 1000 $^{\circ}$ C (UNKORRIGIERT)
 TiO $_2$ - REICHE SEITE DES SYSTEMS
 TiO $_2$ - AL $_2$ O $_3$ (LANG U. A. 1952)

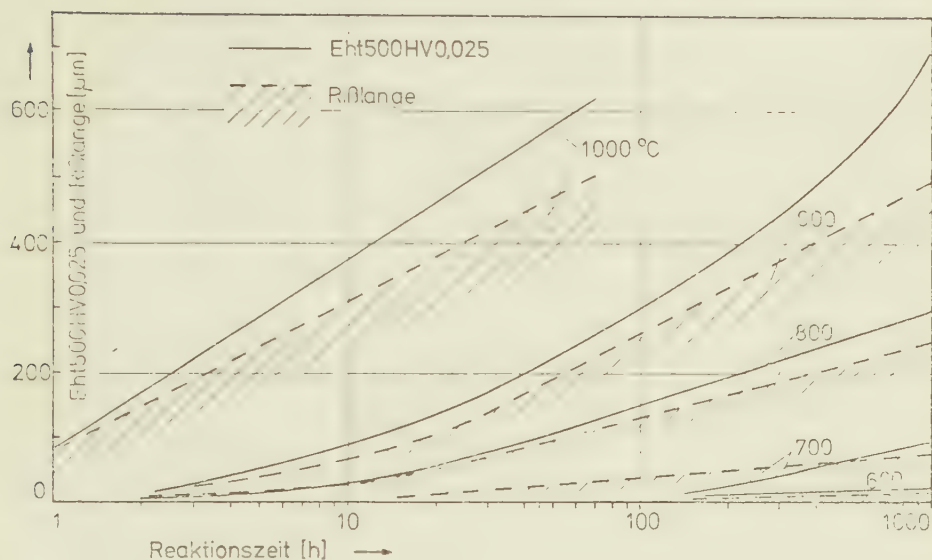


ABB. 69

AUSDEHNUNG DER RISSE IN RADIALER RICHTUNG (SCHRAFFIERT) UND AUSDEHNUNG DER DIFFUSIONSZONE (Eht 500 HV 0,025) ALS FUNKTION DER ZEIT UND TEMPERATUR

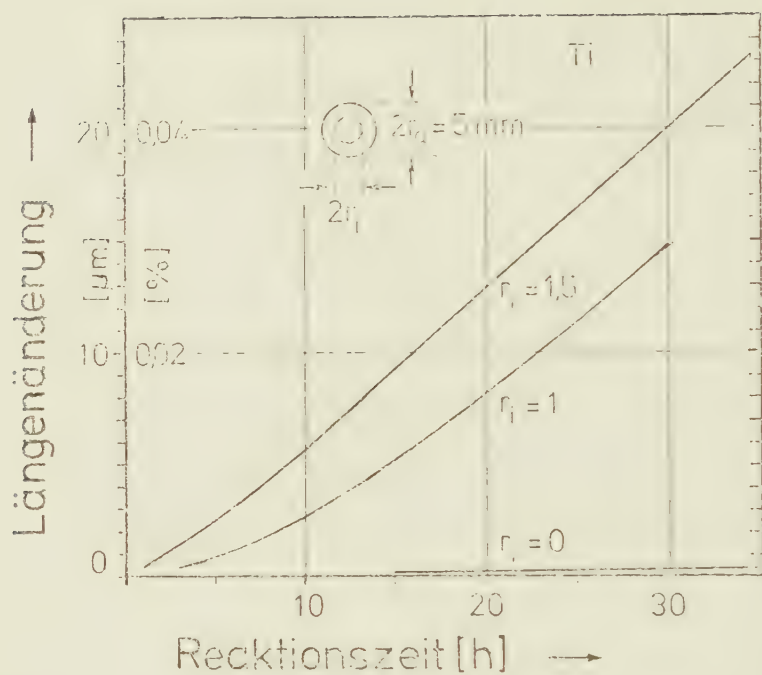


ABB. 70

LÄNGENÄNDERUNG DURCH AUSBILDUNG EINER DIFFUSIONSZONE BEI 800°C ALS FUNKTION DER ZEIT VON PROBEN AUS TITAN TECHNISCHER REINHET MIT UNTERSCHIEDLICHEN INNENBOHRUNGEN

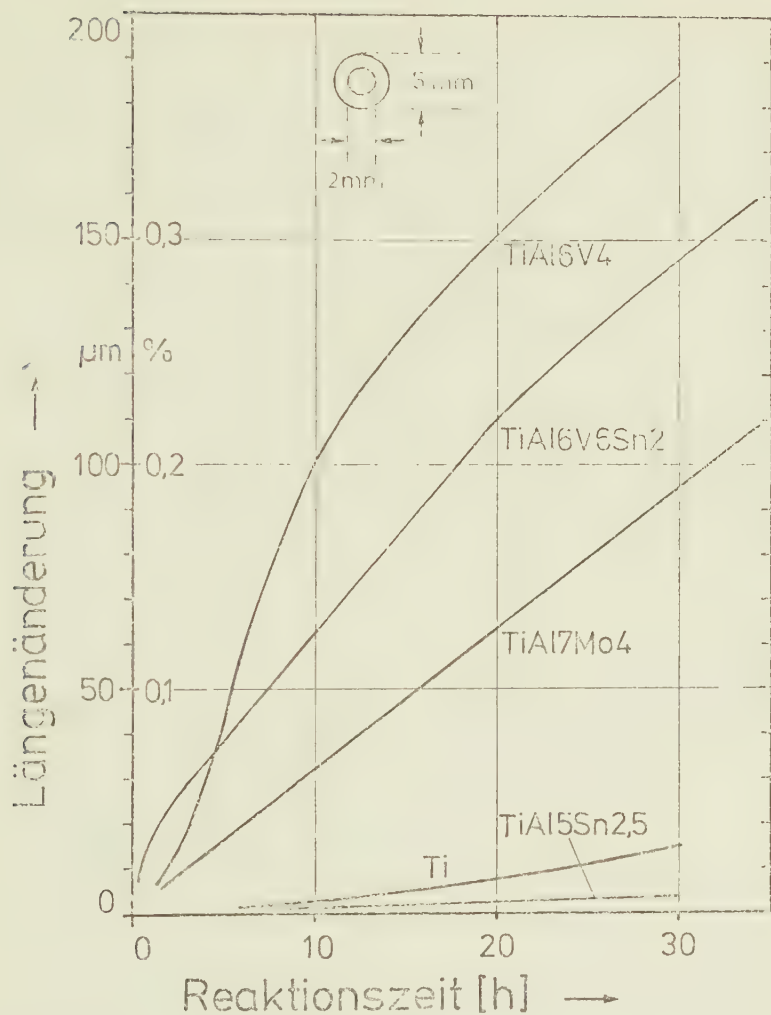


ABB. 71

LÄNGENÄNDERUNG VON PROBEN AUS TITAN TECHNISCHER REINHIT
 TIAL5SN2,5, TIAL6V4, TIAL6V6SN2 UND TIAL7MO4 DURCH AUS-
 BILDUNG EINER DIFFUSIONSZONE BEI 800° C ALS FUNKTION DER
 ZEIT

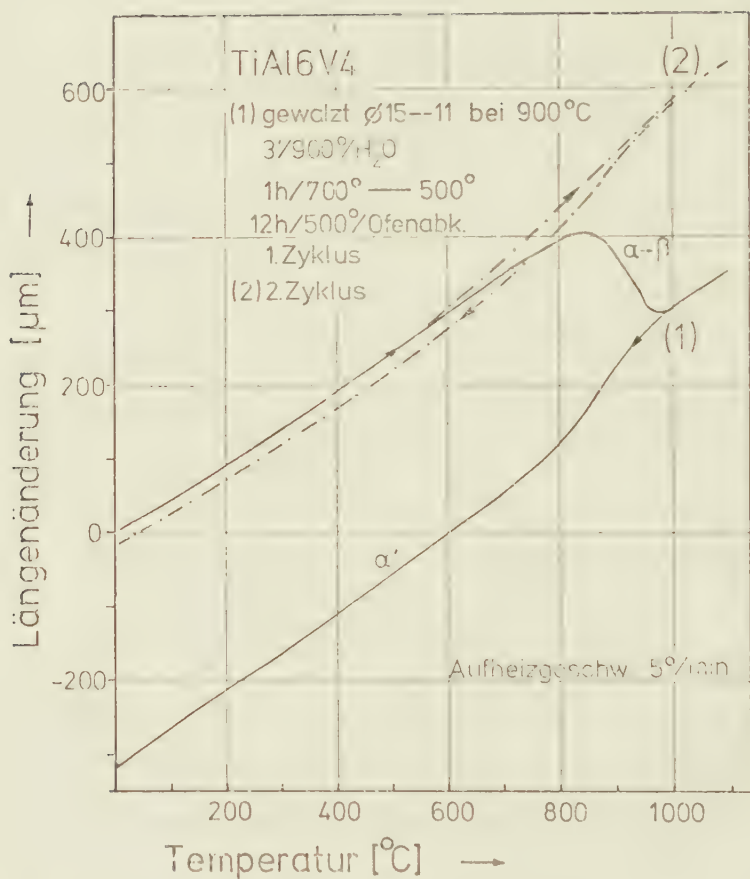


ABB. 72

LÄNGENÄNDERUNG EINER PROBE AUS TiAl6V4 ALS FUNKTION DER TEMPERATUR (IN ARGON 700 TORR)

- (1) ERSTER VERSUCH (RT - 1050°C - RT) NACH WARMWALZEN BEI 900°C UND $3\text{ MIN}/900^{\circ}\text{C}/\text{H}_2\text{O}$
 (2) ZWEITER VERSUCH NACH (1)

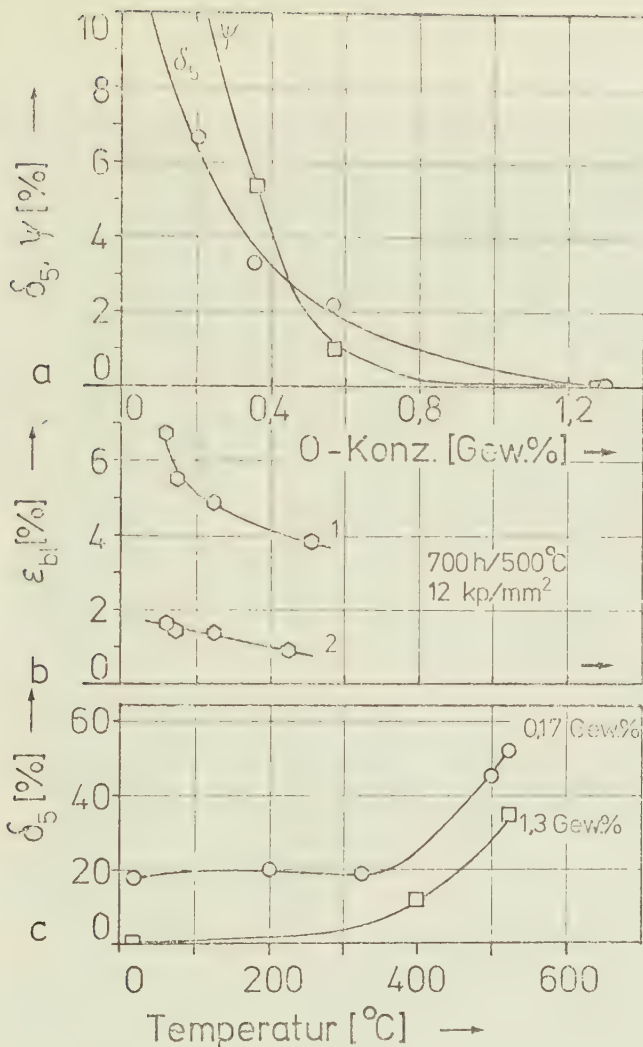


ABB. 73a-c

- a BRUCHDEHNUNG δ_5 UND BRUCHEINSCHNÜRUNG ψ ALS FUNKTION DES O-GEHALTES BEI RAUMTEMPERATUR
- b BLEIBENDE DEHNUNG ϵ_{bl} NACH KRIECHVERSUCH (700 /500°C/ 12 KP/MM²) ALS FKT. DES O-GEHALTES, 1 U.2 WÄRMEBEHANDLUNG S. ABBILDUNGSVERZEICHNIS
- c BRUCHDEHNUNG VON PROBEN MIT 0,17 GEW.% UND 1,3 GEW.% SAUERSTOFF ALS FUNKTION DER TEMPERATUR

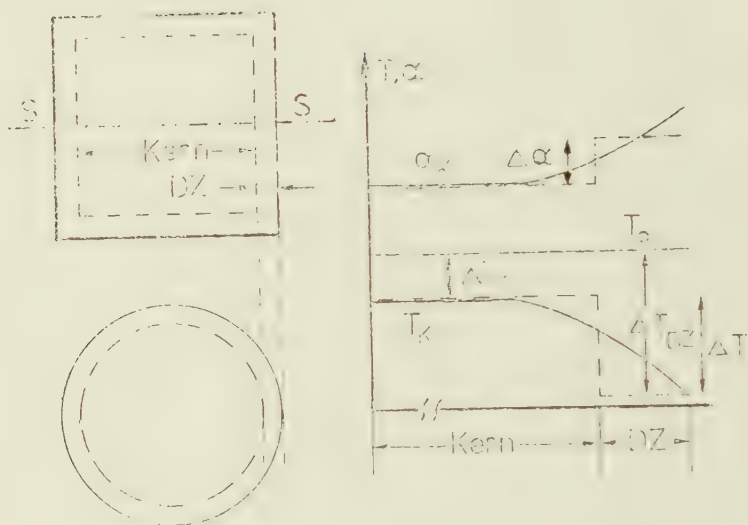


ABB. 74

VERLAUF DER TEMPERATUR UND DES AUSDEHNUNGSKOEFFIZIENTEN
 ÜBER DEN PROBENQUERSCHNITT FÜR EINEN BESTIMMTEN ZEIT-
 PUNKT WÄHREND DER ABKÜHLUNG (SCHEMATISCH)

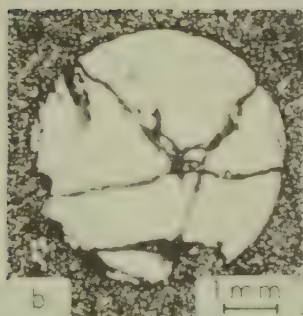
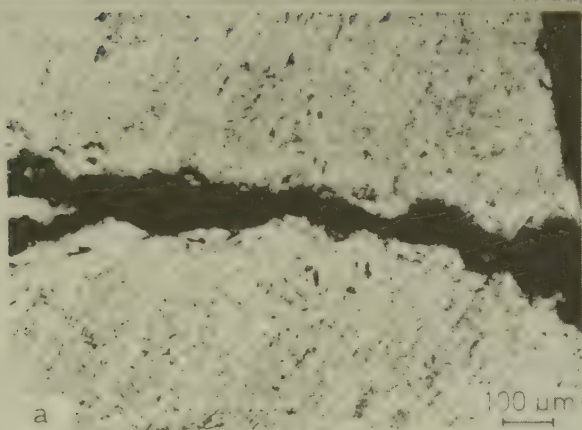


Abb. 1a, b

Abb. 1a: Querschnitt durch die Mitte des Korns (ungeätzt)

Abb. 1b: Querschnitt durch die Mitte des Korns (ungeätzt)

b: Gesamtquerschnitt (ungeätzt)

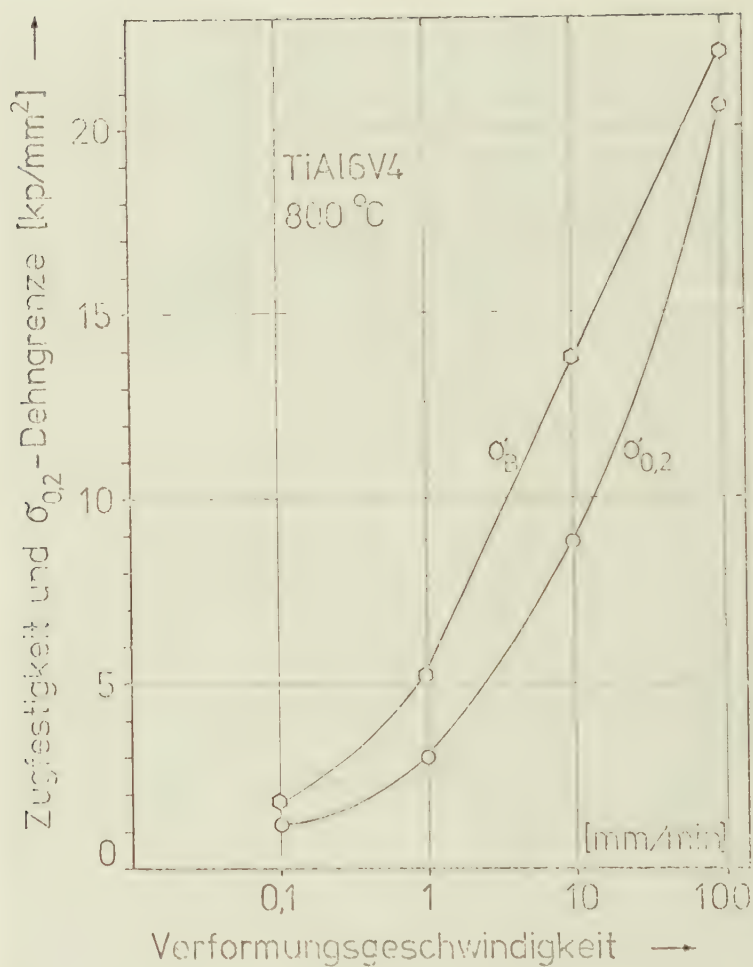


ABB. 76

ZUGFESTIGKEIT (σ_B) UND 0.2-DEHNGRENZE VON TiAl6V4 BEI 800° C
BEI DEN VERFORMUNGSGESCHWINDIGKEITEN 0.1; 1; 10 UND 100 MM/MIN
PROBENFORM 3 (KURZER PROPORTIONALSTAB) IN ABB. 9

THERMO-MECHANISCHE VORBEHANDLUNG A IN TAB. 2

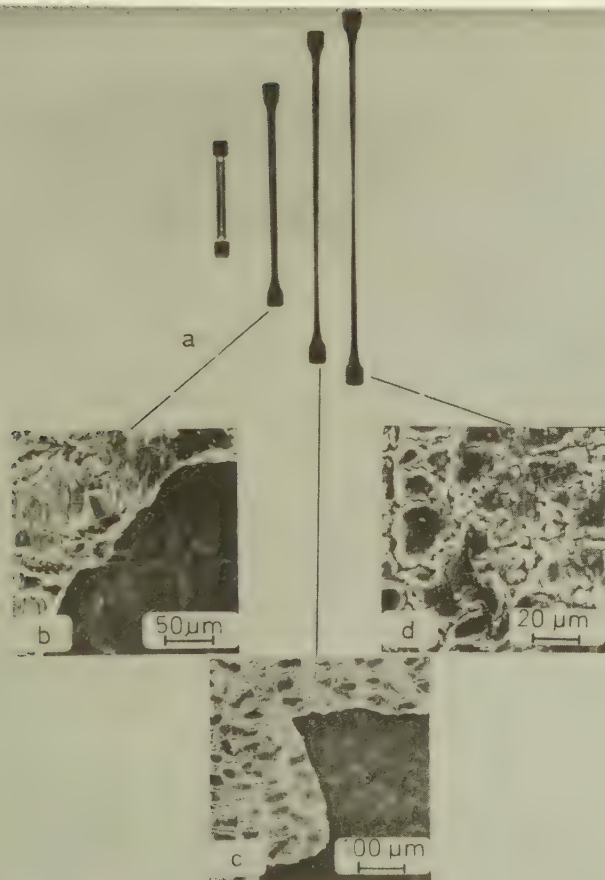


ABB. 77 a-d

OBERFLÄCHENRISSE NACH ZUGVERSUCH AN LUFT VON 800 °C

a PROBEN NACH DEM VERSUCH

b-d REM - AUFNAHMEN DER PROBEN OBERFLÄCHEN

b VERFORMUNGSGESCHWINDIGKEIT = 0,1 MM/MIN

c VERFORMUNGSGESCHWINDIGKEIT = 1 MM/MIN

d VERFORMUNGSGESCHWINDIGKEIT = 10 MM/MIN

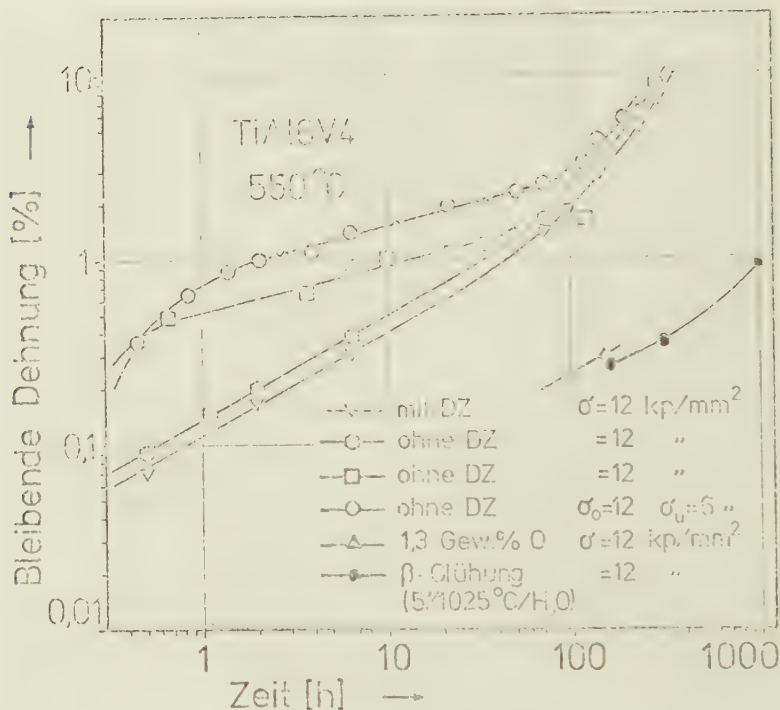


ABB. 78

BLEIBENDE DEHNUNG VON IM KRIECH- UND ZUGSCHWELLVERSUCH
 BEANSPRUCHTEN PROBEN ALS FUNKTION DER ZEIT
 PROBENFORM 4 (○, ▽) UND 5 (○, □) IN ABB. 9
 THERMO-MECHANISCHE VORBEHANDLUNG A IN TAB. 2

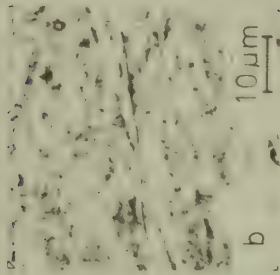


ABB. 79 a u b

RISSE IN DER OBERFLÄCHE DER DIFFUSIONSZONE NACH KRIECH-
 VERSUCH (a) AN LUFT (100h/550°/8,5 KP/MM² $\epsilon_{bl} = 3,3\%$)
 UND NACH ZUGSCHWELLVERSUCH (b) (167h/550° C/ $\sigma_u = 5$,
 $\sigma_m = 8,5$, $\sigma_0 = 12$ KP/MM² / $\epsilon_{bl} = 4\%$)

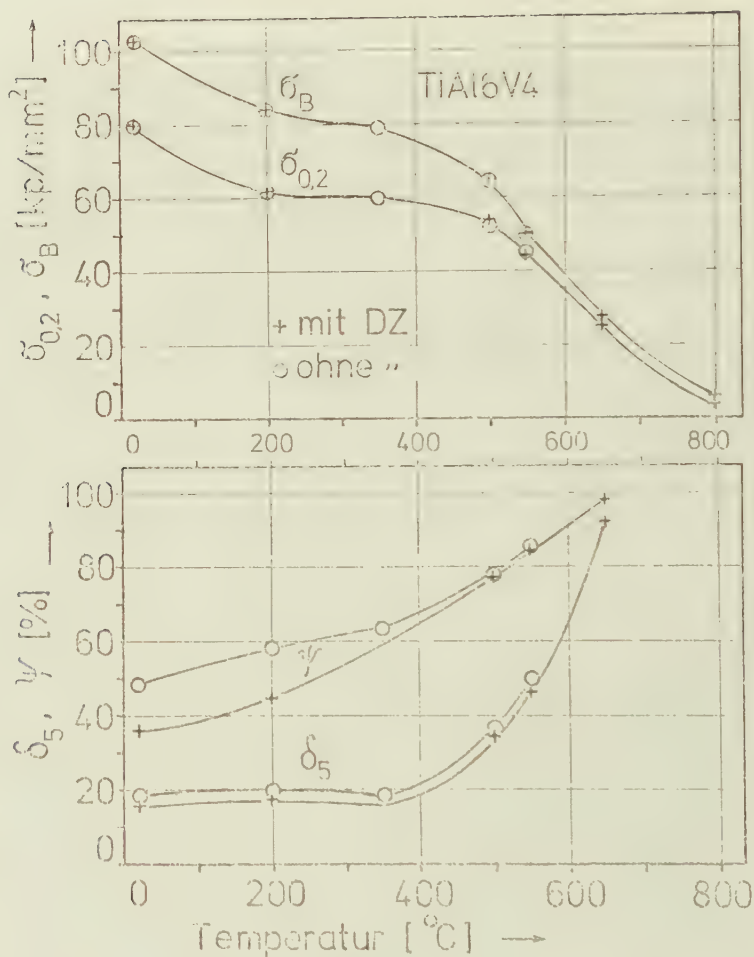
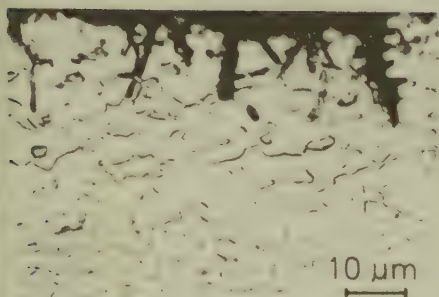


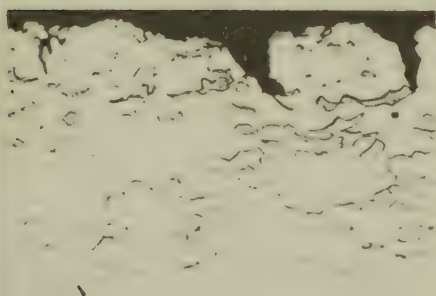
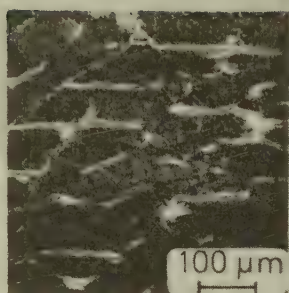
ABB. 80

MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN $\sigma_{0.2}$, σ_B , δ_5 , VON PROBEN MIT UND OHNE DIFFUSIONSZONE ALS FUNKTION DER TEMPERATUR
PROBENFORM 3 IN ABB. 9

THERMO-MECHANISCHE VORBEHANDLUNG A IN TAB. 2



200 °C



500 °C

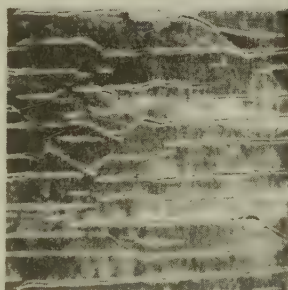


ABB. 81

GEFÜGE UND MANTELFLÄCHE AUSSERHALB DER EINSCHNÜRUNG
VON IM ZUGVERSUCH BEI 200 °C UND 500 °C VERFORMTEN
PROBEN DER LEGIERUNG TIAL6V4 MIT DIFFUSIONSZONE
(3h / 800 °C / LUFT)

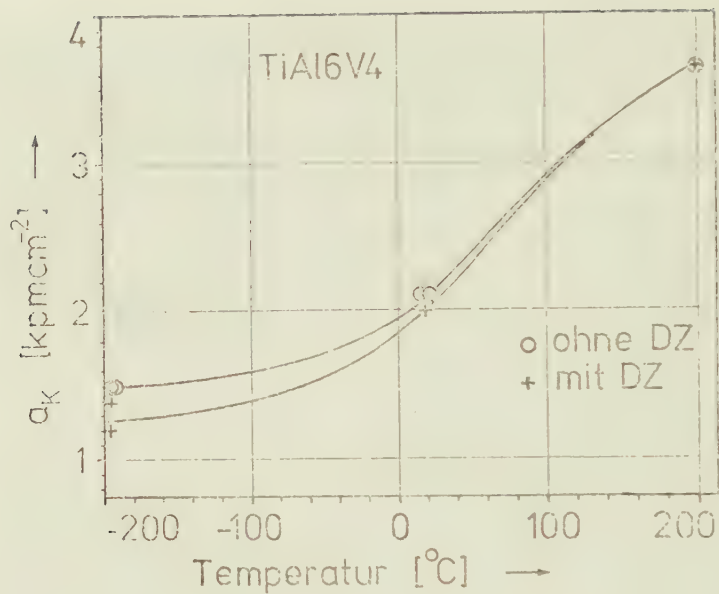


ABB. 82

KERBSCHLAGZÄHIGKEIT a_K VON PROBEN DER LEGIERUNG TiAl6V4 MIT UND OHNE DIFFUSIONSZONE BEI $-198^{\circ}C$, RAUMTEMPERATUR UND $200^{\circ}C$

(ISO - SPITZKERBE DIN 50115, PROBENFORM 8 IN ABB. 9, THERMO-MECHANISCHE VORBEHANDLUNG A IN TAB. 2)

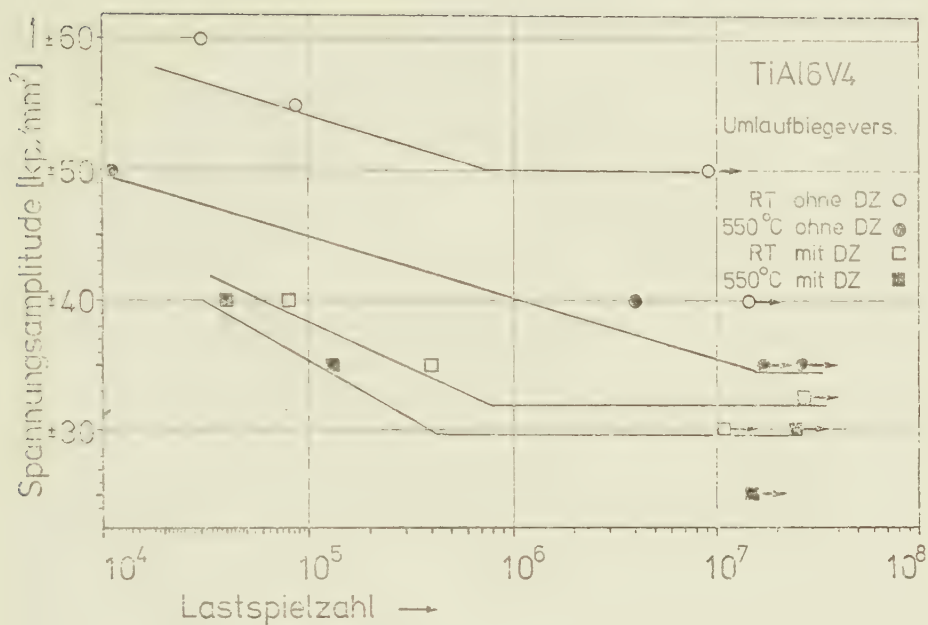


ABB. 83

WÖHLERKURVEN (UMLAUFBIEGEVERSUCH) VON PROBEN DER LEGIERUNG TiAl6V4 MIT UND OHNE DIFFUSIONSZONE (3h / 800⁰ C AN LUFT) BEI RAUMTEMPERATUR UND 550⁰ C
 PROBENFORM 6 IN ABB. 9, THERMO-MECHANISCHE VORBEHANDLUNG A
 IN TAB. 2

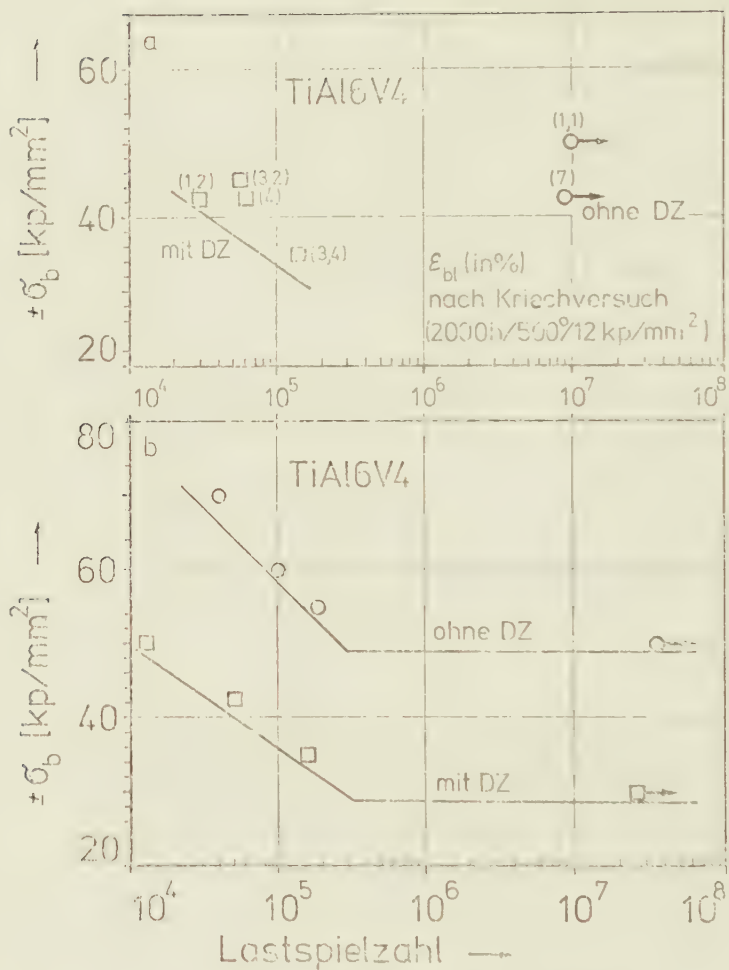


Abb. 84 a u. b

- a ZEITFESTIGKEIT (UMLAUFBIEGEVERSUCH) VON PROBEN DER LEGIERUNG TiAl6V4 NACH KRIECHVERSUCH (2000h/500°C/12 kp/mm² ε_{bl} IN %)
 □ MIT DIFFUSIONSZONE, ○ DIFFUSIONSZONE ENTFERNT (Ø 4,2 - 4,5 mm)
- b WÖHLLERKURVEN VON PROBEN DER LEGIERUNG TiAl6V4 MIT □ UND ○
 ○ DIFFUSIONSZONE (3h/800°C AN LUFT) UMLAUFBIEGEVERSUCH BEI RAUMTEMPERATUR, THERMO-MECHANISCHE VORBEHANDLUNG D IN TAB. 2
 Ø ≈ 4,5 mm

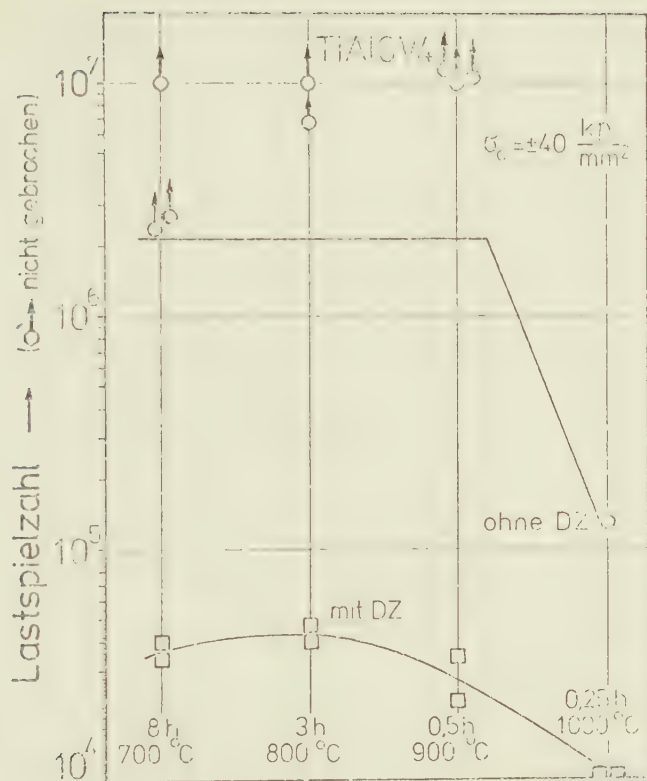


ABB. 85

LASTSPIELZAHL BIS ZUM BRUCH (□, ○) BEI WECHSELNDER BEANSPRUCHUNG MIT $\pm 40 \text{ kp/mm}^2$ IM ZUG- DRUCKWECHSELVERSUCH, PROBEN DER LEGIERUNG TiAl6V4 MIT UND OHNE DIFFUSIONSZONE. DIFFUSIONSZONE ERZEUGT DURCH GLÜHUNG VON 8h / 700° C, 3h / 800° C, 0,5h / 900° C UND 0,25h / 1000° C AN LUFT, PROBENFORM 7 IN ABB. 9, THERMO-MECHANISCHE VORBEHANDLUNG C IN TAB. 2

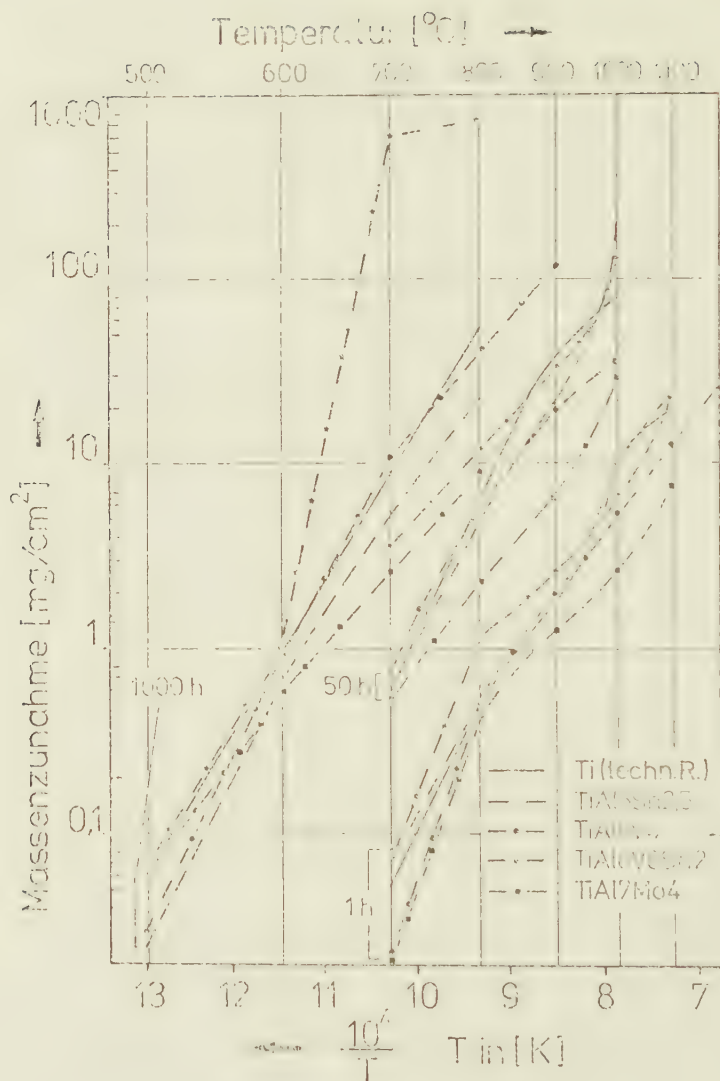


ABB. 86

MASSENZUNAHME ALS FUNKTION DER REZIPROKEN TEMPERATUR FÜR DIE REAKTIONSZEITEN 1h / 50h / 1000h VON TITAN (TECHNISCHER REINHEIT), TIAL5SN2,5, TIAL6V4, TIAL6V6SN2 UND TIAL7MO4

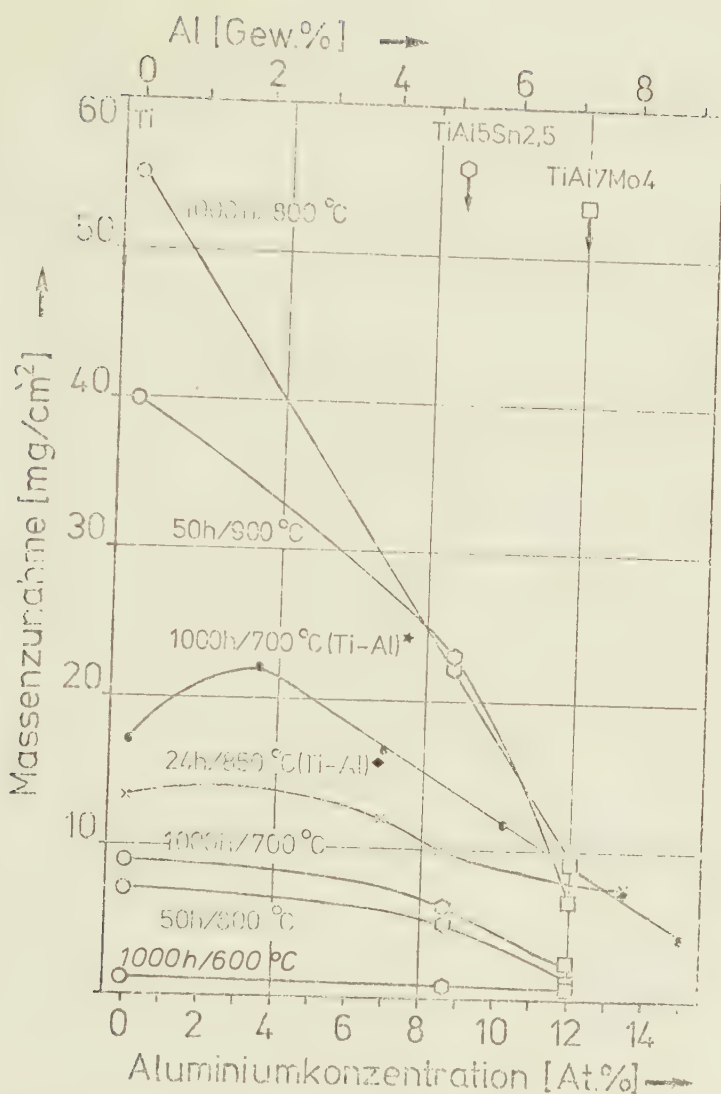


ABB. 87

MASSENZUNAHME ALS FUNKTION DER AL-KONZENTRATION
(LITERATUR S. ABB. VERZEICHNIS)

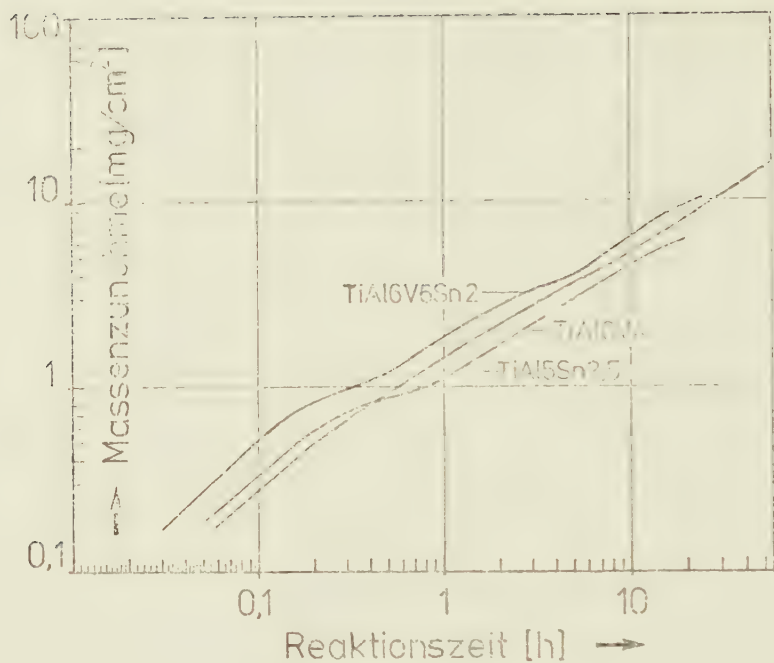


ABB. 88

MASSENZUNAHME VON TiAl5Sn2.5 , TiAl6V4 UND TiAl6V6Sn2 BEI 800°C AN LUFT (KONTINUIERLICHE WÄRMUNG 700 TORR) 2,4 L/h

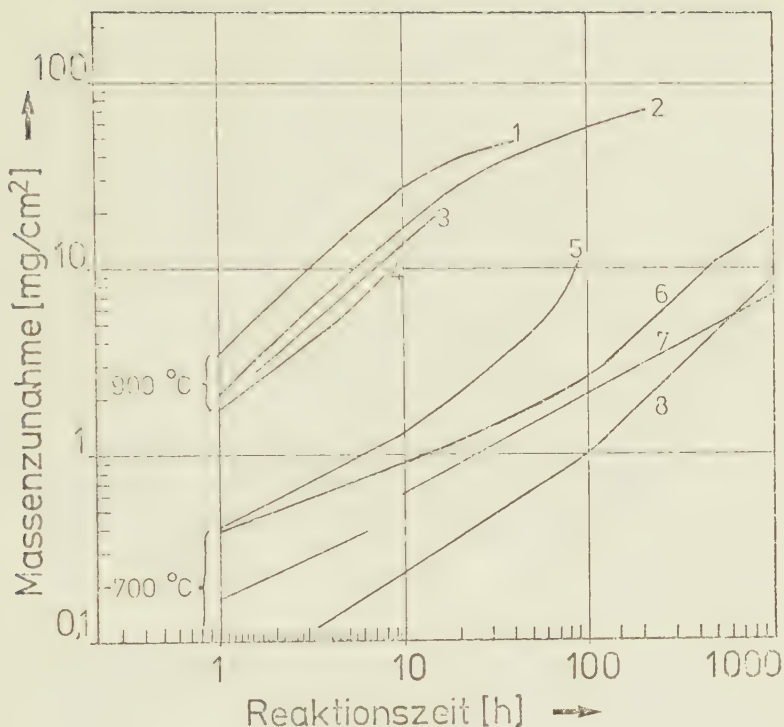


ABB. 89

MASSENZUNAHME VON TITAN BEI 700°C UND 900°C NACH MESSUNGEN VERSCHIEDENER AUTOREN

- 1 MORTON U. BALDWIN 1952 (DISKONT., LUFT, $A = 6.25\text{ cm}^2$,
h UNBEKANNT)
- 2 EIGENE MESSUNGEN (DISKONT., LUFT, $\emptyset 14\text{ mm}$, $h = 14\text{ mm}$)
- 3 DAVIES U. BIRCHENALL 1951 (DISKONT., THERMOWAAGE
 $12.7 \times 19\text{ mm}^2$, $h = 1\text{ mm}$ POLIERT)
- 4 KOFSTAD 1966 (707°C), KOFSTAD U. A. 1961 (900°C)
(THERMOWAAGE, O_2 , $10 \times 15\text{ mm}$, $h = 2\text{ mm}$)
- 5 MORTON U. BALDWIN 1952 (WIE UNTER 1)
- 6 ZWICKER 1959 (DISKONT., LUFT, $\emptyset 12\text{ mm}$, $h = 3\text{ mm}$)
- 7 RÜNDINGER U. WEIGAND 1973 (DISKONT., LUFT, $30 \times 30\text{ mm}^2$,
 $h = 2\text{ mm}$)
- 8 EIGENE MESSUNGEN (WIE UNTER 2)

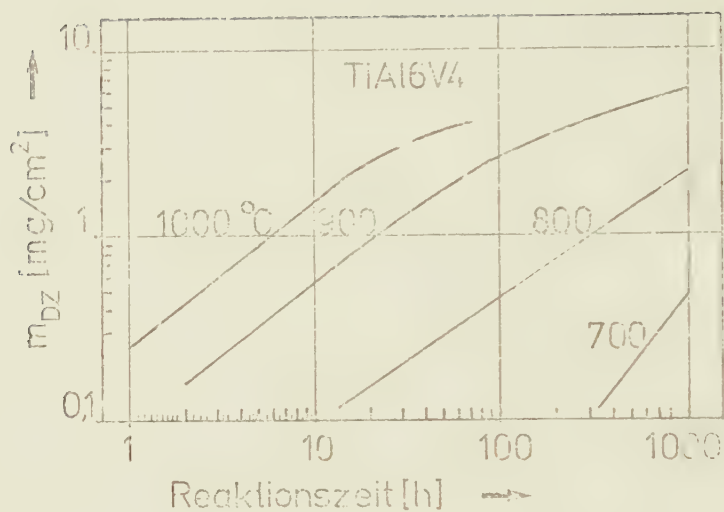


ABB. 90

MASSE DES IN DER DIFFUSIONSZONE DER LEGIERUNG TiAl6V4
GELÖSTEN SAUERSTOFFS NACH OXIDATION BEI 700; 800; 900
UND 1000° C ALS FUNKTION DER ZEIT

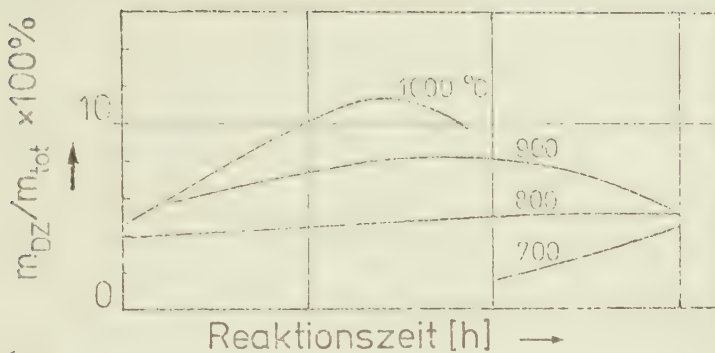


ABB. 91

PROZENTUALER ANTEIL DES IN DER DIFFUSIONSZONE DER LEGIERUNG TIAL6V4 GELÖSTEN SAUERSTOFFS AN DER GESAMTMASSENZUNAHME ALS FUNKTION DER REAKTIONSZEIT BEI 700; 800; 900 UND 1000° C

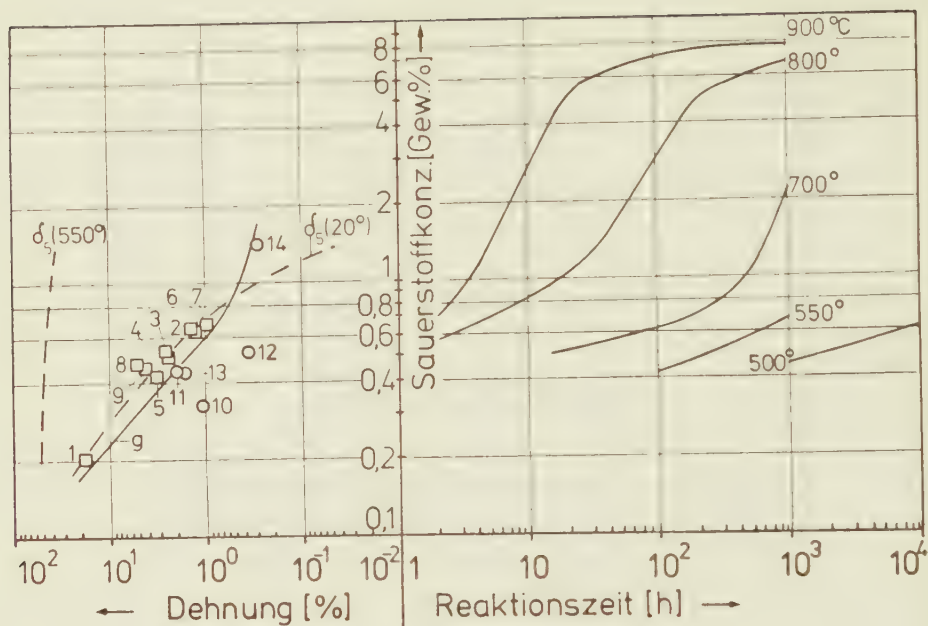


ABB. 92

BLEIBENDE DEHNUNG, BEI DER NACH BEANSPRUCHUNG IM KRIECHVERSUCH BEI 500 UND 550° C RISSE IN DER SICH BILDENDEN DIFFUSIONSZONE ENTSTEHEN, ALS FUNKTION DER SAUERSTOFFKONZENTRATION AN DER GRENZFLÄCHE LEGIERUNG/OXID (LINKES TEILBILD) □ RISSBILDUNG

○ KEINE RISSE BEOBSACHTBAR, δ_s ALS FUNKTION DES SAUERSTOFFGEHALTES GEMESSEN BEI RAUMTEMPERATUR UND 550° C

SAUERSTOFFKONZENTRATION AN DER GRENZFLÄCHE LEGIERUNG/OXID NACH OXIDATION AN LUFT ALS FUNKTION DER REAKTIONSZEIT UND -TEMPERATUR (RECHTES TEILBILD)

Zu Abb. 92

Pkt	Bemerkung	Literatur	
	Rißbildung im Kern bei 550° C		
1	933 h/ 550°/ 12,5 kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 17 \%$	Zwicker 1968/a
	Rißbildung in der Diffusionszone		Zwicker u.a.1972
2	12500 h/500°/ 12 kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 1,7 \%$	FHG Bericht 1972
3	4213 h/500°/ 12 kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 2,5 \%$	Zwicker
4	2000 h/500°/12.kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 2,4 \%$	unveröffentlicht
5	100 h/550°/ 8,5 kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 3,3 \%$	diese Arbeit
6	23 h/550°/ 12 kp/mm ² (Probe mit Diffusionszone 3 h/800°/L)	$\epsilon_{bl} = 1,2 \%$	"
7	1078 h/550°/ 12 kp/mm ² (nach 5 min/ 1025°C/H ₂ O)	$\epsilon_{bl} = 0,9 \%$	"
8	196 h/550°/ $\sigma_u = 5$, $\sigma_o = 12$ kp/mm ² 18 . 10 ⁶ LW	$\epsilon_{bl} = 5 \%$	"
9	167 h/ 550°/ $\sigma_u = 5$, $\sigma_o = 12$ kp/mm ² 16 . 10 ⁶ LW	$\epsilon_{bl} = 4 \%$	"
	Keine Rißbildung		
10	23 h/ 550°/ 12 kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 1,1 \%$	"
11	144 h/ 550°/ 6 kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 2 \%$	"
12	313 h/ 550°/ 12 kp/mm ² (nach 5 min/1025° C)	$\epsilon_{bl} = 0,35 \%$	"
13	120 h/ 550°/ 8,5 kp/mm ²	$\epsilon_{bl} = 1,6 \%$	"
14	150 h/ 550°/ 12 kp/mm ² (O-Gehalt 1,3 Gew. %)	$\epsilon_{bl} = 0,3 \%$	"

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. U. Zwicker für die Förderung und Beratung
während der Durchführung dieser Arbeit

der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Fraunhofer Ge-
sellschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln

allen Mitarbeitern des Lehrstuhles Werkstoffwissenschaft
(Metalle) für ihre Unterstützung.

Lebenslauf

Heinrich W. Becker
geboren am 3. Juli 1936
in München
Eltern Wilhelm Becker, Dipl. Kaufmann
Erna Becker, geb. Brunner
Familienstand verheiratet seit 11. 3. 1967 mit
Helga Becker-Bickerich
2 Kinder, geb. 1974 bzw. 1976
Konfession evangelisch

1942 - 1947 Besuch der Volksschule in München und
Kerzenheim (Rheinland/Pfalz)
- 1957 Altes Realgymnasium in München
1957 Reifeprüfung
1967 Diplomprüfung in Physik an der Universität
München (Dipl. Phys.)
Thema der Diplomarbeit:
Das K_{α} - Dublett von Silicium in einigen
Silicium-Sauerstoff-Verbindungen

1967 - 1969 Stipendiat am MPI für Metallforschung, Stuttgart
1969 Diplomprüfung in Metallkunde an der Universität
Stuttgart (Dipl. Ing.)
Thema der Diplomarbeit:
Spannungsrißkorrosion von Weicheisen in
55 %-iger Kalziumnitratlösung

15. 4. 69 -
30. 6. 1971 wiss. Mitarbeit der Fraunhofergesellschaft
30. 6. 71 - und der
31. 12. 1972 Deutschen Forschungsgemeinschaft am Lehrstuhl
Werkstoffwissenschaft (Metalle) Prof. Dr. U. Zwicker
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg

Seit
1. 1. 1972 wiss. Assistent am Lehrstuhl Werkstoffwissen-
schaft (Metalle) Prof. Dr. U. Zwicker der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-
Nürnberg

